N° D'ORDRE A.O. 2307

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CHARAVEL

Ingénieur I.P.S.O.I.
Ingénieur chimiste U.A.M.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'oxydation des oléfines par les solutions aqueuses de sels mercuriques. Oxydation des butènes.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 15 Juin 1968 devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD — Président

A. GUILLEMONAT
J. METZGER — Examinateurs

N° D'ORDRE A.O. 2307

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CHARAVEL

Ingenieur I.P.S.O.I.
Ingenieur chimiste U.A.M.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'oxydation des oléfines par les solutions aqueuses de sels mercuriques. Oxydation des butènes.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 15 Juin 1968 devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD — Président

A. GUILLEMONAT
J. METZGER — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

FACULTE DES SCIENCES DE MARSEILLE

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, C. PETIT, R. THIRY, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, H. CABANNES, P. CHOUX, G. LIANDRAT, R. CERIGHELLI, C. CORROY, L. ROYER, P. VINCENSINI.

Doyen : M. P. ROUARD. Assesseurs : MM. A. GUILLEMONAT, J.M. PERES.

Secrétaire principal honoraire : M. H. LANFRANCHI.

Conseiller, chef des services administratifs : M. C. MOYNAULT.

PROFESSEURS :

MM.	
J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
P. ROUARD	Physique générale
H. PRAT	Botanique
P. DESNUELLE	Chimie biologique
M. ABELOOS	Biologie générale
M. MERIGOUX	Physique industrielle
C. FEHRENBACH	Astronomie
A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
J. M. PERES	Océanographie biologique
G. CARPENI	Chimie
C. JAUSSERAN	Physique expérimentale
R. MOLINIER	Biologie végétale
Y. DOUCET	Physique
J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
J. METZGER	Chimie
J. TIMON-DAVID	Zoologie
L. FOURES	Mathématiques
D. MALE	Physique
G. BODIOU	Mathématiques appliquées
M. NAUDET	Chimie des corps gras
J. PAILLARD	Psycho-Physiologie
L. SAVIDAN	Chimie systématique
D. KASTLER	Physique théorique
P. BOUSQUET	Physique
P. PESTEIL	Physique
P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
G. GOUVERNET	Géologie appliquée
A. VISCONTI	Physique théorique
A. BLANCHARD	Mathématiques générales
M. DUSSARDIER	Physiologie animale
M. PERROT	Physique
P. QUEZEL	Botanique
E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
A. JULG	Chimie théorique
S. TAXY (Mme)	Géologie historique
R. MONIER	Chimie biologique
F. TESSIER	Géologie générale
M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
M. BERTRAND	Chimie
J. TROMPETTE	Physique
A. ARAGNOL	Mathématiques
M. LAFFITTE	Chimie
R. FRAISSE	Mathématiques
C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
R. NEGRE	Biologie végétale
A. PENELOUX	Chimie
R. BUVAT	Cytologie et biologie végétale
R. COULON	Physique
H. MOREL	Analyse numérique
R. KERN	Minéralogie
L. SIDERIADES	Physique
J. M. SURZUR	Chimie organique
J. SENEZ	Microbiologie
H. CHANTREL	Physique de l'espace
J. RICARD	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

C. CLARION (Mlle)	Mécanique des fluides	H. BODOT	Chimie
R. AMAR	Zoologie	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
J. CHOUTEAU	Physiologie animale	G. DUCET	Agronomie tropicale
L. DEVEZE	Biologie marine	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
J. MANDELBROJT	Physique nucléaire		
F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique	R. MOLINIER	Biologie végétale
		J. HENNEQUIN	Electronique
J. BLANC	Géologie marine	L. CAPELLA	Minéralogie
R. CHANDEBOIS (Mlle)	Biologie animale	J. C. MAIRE	Chimie
A. BOURDILLON	Biologie animale	Y. POIRIER	Physique
R. PHILIP	Physique	S. GUEIRARD (Mlle)	Pétrographie
M. BIZOUARD	Physique	C. FEUGEAS	Chimie
H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées	J. CABANE	Chimie
		G. RASIGNI	Physique
J. P. DAVID	Physique	G. LAPLUYE	Chimie (La Réunion)

MAITRES DE CONFERENCES

H. PATIN	Chimie	M. GILLET	Physique
S. COMBET	Chimie	B. WAEGELL	Chimie
L. LAGARDE (Mlle)	Chimie minérale	M. LAZDUNSKI	Chimie biologique
H. BACRYP	Physique théorique	J. P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
L. CARBONNEL (Mme)	Chimie	J. CRESP	Biologie animale
R. GARRON	Physique expérimentale	J. SOUGY	Géologie
		G. RAUZY	Mathématiques
J. BOULON	Astronomie	L. SARDA	Biochimie
M. PICHENOT (Mlle)	Biologie végétale	M. BENARROCHE	Physique
M. SIMON	Physiologie animale	H. TACHOIRE	Chimie
M. CADILHAC	Physique	R. PETIT	Physique
A. PONS	Biologie végétale	G. LOUPIAS	Mathématiques (Avignon)
M. EGO	Mathématiques (La Réunion)	M. HUGON	Psycho-physiologie
G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique	C. ROMAN	Physiologie animale
P. BILLARD	Mathématiques	M. BIENFAIT	Physique
F. HALBWACHS	Physique (Avignon)		

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

J. CARMONA	Mathématiques	A. GILLET	Mathématiques

CHARGES DE CONFERENCE

M. MORIN - Mme SCHACHTER - M. JEAN - Mme COTTON - MM. BOURG - DUMAS GARNIER - PEIFFER - RICHARD - LE MASNE - RIVIERE - BEZAGUET - DIDIER - ROBILLARD VALLIER - VOGEL - NAQUET - Mme CORNU - Mlle BARDOU - MM. MARTINUZZI VINCENT - LEGRAS - PUJOL - Mme ROUQUEROL - MM. BIANCO - JESSEL - JULIEN BISMUTH - DURUP - ODDOU - PHAN TAN LUU - BONIFAY - UCCIANI - COCORDANO.

A mon frère,

A ma femme,

A mes parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545823_0069

" Si la recherche scientifique dépérit,
la vie intellectuelle de la nation s'enlise
et par suite,
bien des possibilités de progrès futurs
s'évanouissent ".

Albert Einstein (1879-1955)

AVANT- PROPOS.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle de Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur METZGER.

Qu'il me soit permis de le remercier pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour son aide à la fois morale et intellectuelle qui m'a toujours été d'un précieux secours.

Je remercie Monsieur le Doyen ROUARD d'avoir bien voulu présider le Jury d'examen ainsi que Monsieur le Professeur GUILLEMONAT.

Je remercie également Messieurs RIOU et SEON de la Société Péchiney Saint Gobain, dont les nombreuses discussions ont permis une bonne orientation des recherches.

A tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidé et en particulier à Jean-Claude STRINI pour une amitié durable.

INTRODUCTION.

Une des principales préoccupations de la recherche actuelle dans la pétroléochimie est la valorisation des hydrocarbures à bas poids moléculaire obtenus par cracking thermique des naphtas.

L'éthylène et le propène trouvent des débouchés intéressants après leur transformations en époxydes ou en hauts polymères. L'oxyde d'éthylène est obtenu par oxydation à haute température (1) d'un mélange d'oxygène et d'éthylène sur un catalyseur à base d'argent. Le propylène est transformé en oxyde de propylène par le procédé à la chlorhydrine (2). Les polyéthylènes et polypropylènes sont obtenus par polymérisation sous haute pression (3) ou par le procédé Ziegler-Natta (4).

Parallèlement à la production de propylène et d'éthylène il se forme obligatoirement des oléfines à poids moléculaire plus élevé : butène , isobutène, butadiène, pipérilène . . .
La valorisation industrielle de ces carbures insaturés n'est seulement effectuée que par la polymérisation de l'isobutène et du butadiène. Ces deux procédés n'absorbent pas cependant toute la production d'isobutène et de butadiène.

Les chercheurs, dans ce domaine, se penchent donc sur l'étude de nouvelles valorisations des oléfines et plus spécialement sur les oxydations sélectives.

- La fixation d'un atome d'oxygène sur les hydrocarbures et plus spécialement sur les oléfines, conduit a des produits qui présentent un grand intérêt industriel. On obtient ainsi des époxydes, des aldéhydes et des cétones saturés ou insaturés qui sont la base de nombreux polymères ou solvants dont le marché actuel est de plus en plus ouvert.

Actuellement, deux méthodes générales d'oxydation des oléfines sont utilisées :

- Les méthodes d'oxydation en phase hétérogène dans lesquelles un courant d'oxygène et d'oléfine passe sur un lit de catalyseurs plus ou moins complexes. On obtient ainsi de l'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène, de l'acroléine à partir de propène, de la méthacroléine à partir d'isobutène, etc. . . .

Ces méthodes présentent cependant quelques inconvénients : la température élevée conduit facilement à la formation de gaz carbonique et d'oxyde de carbone avec perte d'oléfine et empoisonnement du catalyseur. La haute pression nécessite un appareillage résistant et coûteux. La conduite des opérations est assez délicate.

- Une deuxième méthode, qui semble plus élégante, consiste à pratiquer des oxydations en phase homogène.

L'oléfine et le catalyseur sont mélangés tout deux dans une même phase qui peut être soit l'oléfine utilisée ou un solvant tel que l'eau, les alcools ou les solvants chlorés. L'oxygène est apporté soit sous forme élémentaire, soit par l'intermédiaire d'un métal de transition, qui en se réduisant apporte les degrés d'oxydation nécessaires pour la fixation de l'oxygène sur l'oléfine.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir travailler à basse pression et à des températures voisines de la température d'ébullition du solvant.

- L'oxydation des oléfines par les métaux de transition a été découverte en 1898 par DENIGES (5) qui constata que les solutions aqueuses de sulfate mercurique absorbaient quantitativement le propène et qu'il en résultait de l'acroléine et une forme réduite du sulfate mercurique après chauffage de la solution aqueuse contenant l'adduit propène - sulfate mercurique.

Les conditions de travail à l'époque de DENIGES ne permirent pas de poursuivre d'une manière satisfaisante les travaux relatifs à l'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, et ce n'est qu'en 1940 que paraissent quatre brevets (6) sur l'application directe de la réaction de DENIGES.

En 1959 l'équipe SMIDT découvre que les solutions aqueuses de sels de palladium II oxydent les oléfines en aldéhydes et cétones saturés (7). Ils purent appliquer ce procédé industriellement en réoxydant le palladium par l'action conjuguée des sels cuivriques et de l'oxygène de l'air, suivant le schéma réactionnel suivant :

$$CH_2 = CH_2 + Pd^{++} + H_2O \longrightarrow CH_3 - CHO + Pd^{\circ} + 2\,H^+$$

$$Pd^{\circ} + 2\,Cu^{++} \longrightarrow Pd^{++} + 2\,Cu^{+}$$

$$2\,Cu^{+} + 1/2\,O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Cu^{++} + H_2O$$

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3 - CHO$$

En partant de butène 1 et de butène 2 on obtient de la méthyl-éthyl cétone.
L'oxydation des oléfines par les sels de palladium en phase aqueuse conduit uniquement à des aldéhydes et des cétones saturés.

La découverte de SMIDT relance l'étude de l'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, car par cette méthode il est possible d'obtenir des produits d'oxydation présentant encore une insaturation.

De nombreux brevets paraissent sur l'oxydation du propène (8), des butènes (9); certains brevets préconisent des méthodes de régénération du sel mercurique par l'addition d'acides oxydants (10) après chaque cycle, par oxydation anodique (11), par l'intermédiaire d'un couple oxydoréducteur tel que Fe^{++} - Fe^{+++} (12) et plus récemment en utilisant un métal de transition déposé sur un support inerte (13).

A côté de nombreux brevets parus sur l'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, peu d'articles scientifiques ont été publiés afin d'expliquer les mécanismes d'oxydation.

Ce n'est qu'en 1965 que STRINI et METZGER (14) (15) étudient d'une manière assez approfondie la réaction d'oxydation du propène par les sels mercuriques.

Après le propène, l'étude de la réaction d'oxydation des butènes s'imposait.

Nous avons donc étudié l'oxydation du butène - 1, du butène - 2, de l'isobutène et du butadiène - 1,3 par les solutions aqueuses de sels mercuriques, d'une manière à la fois fondamentale et pratique, dans le but d'essayer de déboucher sur un procédé industriel d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques.

- Notre étude portera, dans une première partie, sur les réactions d'oxydation des butènes par les différents sels mercuriques avec les résultats obtenus.

Dans un deuxième chapitre, les mécanismes des réactions d'oxydation sont proposés et complètent assez correctement le mécanisme énoncé par STRINI. Une étude particulière a été faite pour l'oxydation du butadiène - 1, 3.

Le troisième chapitre traitera d'une étude faite pour élaborer une installation pilote d'oxydation des oléfines et plus particulièrement du butadiène - 1, 3 par le sulfate mercurique.

CHAPITRE I

REACTIONS D'OXYDATION DES BUTENES PAR LES SELS MERCURIQUES.

En première approximation, le bilan des réactions d'oxydation, peut être représenté de la façon suivante :

BUTENES(oléfine) + SEL MERCURIQUE + EAU { PRODUITS d'OXYDATION des BUTENES. (de l'oléfine) ; FORME REDUITE DU SEL MERCURIQUE. ; FORMATION d'ACIDE.

Dans ce premier chapitre nous allons étudier, d'une manière assez approfondie, la réaction d'oxydation des butènes : mode opératoire, résultats obtenus et influences des différents paramètres sur la formation des produits d'oxydation.

Nous appellerons " produits d'oxydation " le mélange de produits obtenus après la réaction d'oxydation des butènes ; le mélange étant isolé du milieu réactionnel.

11 - MODE OPERATOIRE.

111 - FORMATION DU COMPLEXE.

Les oléfines sont absorbées assez rapidement par les solutions aqueuses de sels mercuriques.

L'appareillage utilisé (croquis N° 1) est un cylindre en verre, gradué, de deux litres, muni à sa partie supérieure de deux robinets. Par l'un des robinets on introduit le butène dont on veut connaitre la quantité absorbée. Le deuxième robinet est relié à l'enceinte contenant la solution aqueuse du sel mercurique utilisé. Le bas du cylindre est relié à un flacon de mariotte remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium. On obtient ainsi un système de vases communicants permettant à tout instant de mesurer la quantité de butène présent dans le cylindre en faisant coïncider les deux niveaux liquides pour maintenir le gaz à la pression atmosphèrique.

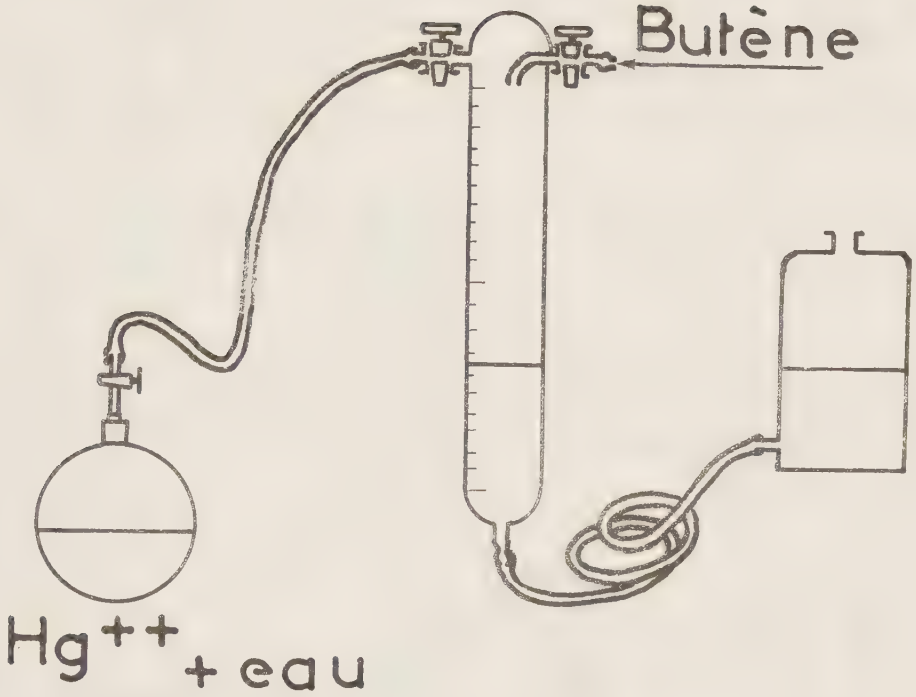


Figure 1 - Doseur de butènes.

Dans un ballon de deux litres, muni d'un robinet, on introduit une quantité connue de sel mercurique et un litre d'eau. On agite et on crée un vide partiel pour permettre l'entrée du butène. On relie le ballon toujours maintenu sous vide au doseur de butène et en opérant des agitations successives on mesure l'absorption du butène jusqu'à disparition totale de la suspension mercurique.
A la fin de l'absorption on obtient une solution limpide contenant le complexe mercure II - butène. L'addition du butène sur le sel mercurique s'effectue quantitativement : à une double liaison correspond un ion mercurique. Ainsi, une mole de butène-1, butène-2 et isobutène est absorbée par une mole de sel mercurique. Une mole de butadienne - 1,3 se complexe avec deux moles de sel mercurique.

La connaissance exacte du volume de butène absorbé est nécessaire pour calculer les bilans réactionnels. Tous les volumes sont mesurés à température ambiante et sont ensuite convertis en volumes occupés à 0° C. $V_o = V \frac{273}{°K}$.

Les sels mercuriques susceptibles de se complexer avec les oléfines sont principalement : les sulfate, nitrate, perchlorate, acétate et paratoluènesulfonate. L'emploi du trifluoroacétate et du méthanesulfonate est aussi possible.

Les sels mercureux ne se complexent pas avec les oléfines mais on peut utiliser leur facilité de dismutation en sels mercuriques. L'équilibre est déplacé par l'oléfine vers la formation d'ions mercuriques et de mercure métallique.

Cette méthode peut être utilisée pour doser les sels mercureux issus des eaux mères de la réaction d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques (16).

$$\text{OLEFINE} + Hg^{++}_{2} \longrightarrow \underset{(Hg^{++}\text{-oléf})}{\text{COMPLEXE}} + Hg^{\circ}$$

112 - REACTION D'OXYDATION.

L'appareillage destiné à effectuer la réaction d'oxydation est représenté par la figure N° 2. Le montage est semblable à celui utilisé par STRINI avec cependant une modification dans le système de piègeage des produits d'oxydation.

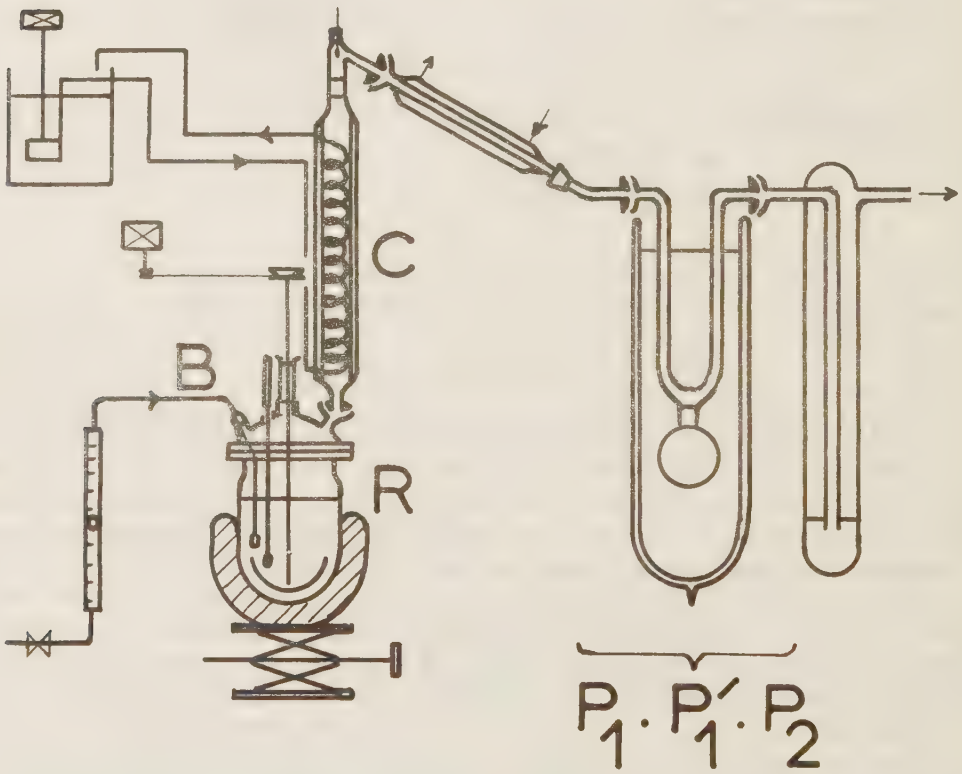


Figure 2 - Montage de la réaction d'oxydation.

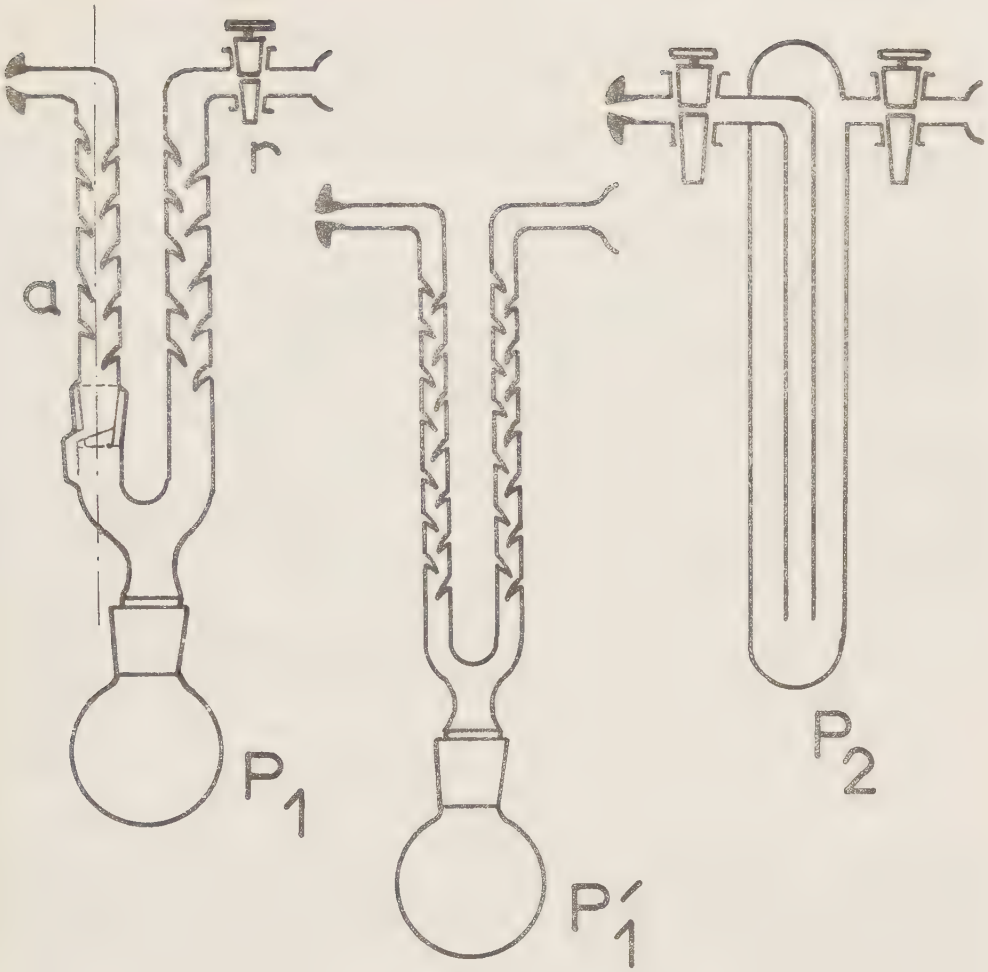


Figure 3 - Détail des pièges.

Un réacteur de deux litres R, muni d'un agitateur et surmonté d'une colonne à double enveloppe C de 600 mm. de hauteur et 50 mm. de diamètre intérieur, thermorégulée à 65 - 70° C par une circulation de polyglycol. En tête de colonne on branche en série :

- un réfrigérant descendant refroidit par une circulation d'eau ;
- une série de pièges P_1 ou P_2 (figure 3) d'un type spécial ;
- un flacon bulleur permettant de controler la continuité du débit gazeux.

Le réacteur R est muni d'un barboteur B permettant l'introduction d'un gaz; son chauffage étant assuré par un chauffe ballon ou par un système analogue.

- La solution aqueuse contenant le complexe est introduite dans le réacteur et on chauffe le mélange à une température de 90 - 100° C.

Sous l'action de la température, une réaction d'oxydoréduction s'effectue entre l'oléfine et le sel mercurique. Les produits d'oxydation distillent avec le minimum

d'eau à travers la colonne C à l'aide d'un gaz d'entrainement que l'on introduit sous un débit constant par l'intermédiaire du barboteur B .

Le gaz d'entrainement peut être de deux sortes : un gaz inerte tel que l'azote ou le butène utilisé. Suivant la nature du vecteur le montage à effectuer diffère sensiblement.

- Azote gaz vecteur : à la sortie du réfrigérant on place le piège P_1 maintenu à une température de -70° C dans un bain de carboglace - acétone. L'ensemble des produits d'oxydation et le butène non transformé sont retenus dans la partie inféroeure du piège tandis que l'eau entrainée au cours de la réaction d'hydrolyse est retenue par la partie A du piège. En fin de réaction, le piège est isolé du montage et le mélange " produits d'oxydation - butène non transformé " est isolé en fermant d'un côté le robinet R et de l'autre côté en faisant tourner la partie A autour de son axe. On peut ainsi amener l'ensemble à température ambiante et l'eau piégée n'entre pas en communication avec la phase organique obtenue.

On mesure la quantité de butène non transformé en reliant le robinet de P_1 au flacon doseur de butène. Le mélange des produits d'oxydation est obtenu sans eau et il est inutile d'opérer une distillation supplémentaire.

- Butène gaz vecteur : la température des pièges doit être maintenue aux alentours de 0° C pour éviter de condenser le butène. On placera donc à la sortie du réfrigérant la paire des pièges P'_1 qui servira seulement à récupérer les produits d'oxydation mélangés avec une petite quantité d'eau qui n'est plus tetenue, à cette température, par les parois du piège. En fin de réaction, une distillation du mélange est donc nécessaire pour obtenir les produits d'oxydation sans eau.

Une restriction reste cependant à faire dans le cas de l'oxydation de l'isobutène. Les produits formés à partir de la réaction d'oxydation de l'isobutène ayant des températures de fusion supérieures à 0° C, l'emploi des pièges P'_1 est obligatoire quelque soit le gaz vecteur utilisé. Pour les réactions utilisant l'azote comme gaz vecteur, on placera à la sortie de P'_1 un piège à gaz P_2 servant à récupérer l'isobutène non transformé.

Dans les réactions faisant intervenir le butène comme gaz vecteur, l'absorption du butène sur le sel mercurique au moyen du doseur de butène n'est pas obligatoire car il n'est pas nécessaire de connaitre la quantité d'oléfine absorbée. Le rendement de ces réactions ne peut se calculer que par rapport aux degrés d'oxydation fournis par le sel mercurique. On peut donc introduire tout simplement la solution contenant le sel mercurique directement dans le réacteur R et faire passer le courant de butène désiré par le barboteur B . Le butène se complexe avec le sel mercurique et l'élévation de température produit l'oxydation de ce dernier. En fin de réaction on peut considérer qu'il ne reste que du mercure métallique et une solution aqueuse de l'acide correspondant. Si la réduction du sel mercurique n'est pas totale, le dosage du sel restant donne le nombre de degrés d'oxydation consommés au cours de la réaction.

La durée des réactions varie entre quatre et six heures. Pour être certain qu'il ne reste plus de forme complexée dans les eaux mères de la réaction nous avons prolongé le temps d'hydrolyse jusqu'à douze heures pour chaque butène.

Le problème du temps de réaction sera étudié plus en détail dans la troisième partie de notre travail.

12 - RESULTATS OBTENUS.

En fin de réaction nous nous trouvons en présence de deux parties bien distinctes :

- La phase organique recueillie par l'action conjuguée du gaz d'entraînement et de la distillation, que l'on retrouve à la base des pièges. Cette phase, une fois débarrassée du butène non transformé ou de l'eau entrainée, est constituée par le mélange des produits d'oxydation.

- La phase aqueuse restant dans le réacteur R que nous appellerons " eaux mères ". Les eaux mères contiennent la forme réduite du sel mercurique utilisé, l'acide correspondant à l'anion, et éventuellement, une partie du complexe non hydrolysé. On trouve aussi dans les eaux mères une certaine quantité de polymères, causés par une dégradation thermique des produits d'oxydation au sein du milieu réactionnel. Les sels mercuriques encore présents dans le réacteur au cours de la réaction d'hydrolyse peuvent aussi provoquer des oxydations supplémentaires sur les doubles liaisons des produits d'oxydation.

121 - ANALYSES DES EAUX MERES.

- Analyses qualitatives :

- Une coloration souvent brunâtre indique la présence d'une certaine quantité de produits de dégradation. Les complexes mercure II - butène sont immédiatement détruits par l'addition d'un acide halogéné avec dégagement de butène et retour au sel mercurique de départ. On prélève quelques millilitres de la solution que l'on introduit dans un tube à essai. Après addition d'acide chlorhydrique le dégagement de butène indique qu'il reste encore du complexe présent dans les eaux mères ; la réaction d'hydrolyse n'est pas encore terminée. Après l'addition d'acide chlorydrique, la présence d'ions mercuriques et mercureux est décélée par addition de quelques cristaux d'iodure de potassium; les ions mercuriques donnent un précipité rouge vif soluble dans un excés d'iodure: l'apparition d'un précipité vert virant sensiblement au noir indique la présence d'ions mercureux.

- Analyses quantitatives :

- La quantité de produits organiques contenus dans les eaux mères peut être extraite en continu par un solvant léger tel que l'éther. Les résultats ont été cependant assez peu concluants et nous n'avons obtenu dans ce domaine que des résultats médiocres. L'extraction est extrêmement longue et souvent incomplète, les produits obtenus se présentent sous la forme d'huiles assez visqueuses. Cette méthode a cependant été très utile pour calculer les bilans réactionnels.

- La quantité de complexe mercure II - oléfine encore présent dans les eaux mères peut être calculée en mesurant le volume de butène dégagé par addition d'un halogénure ou d'un acide halogéné. L'appareil servant à mesurer la quantité de complexe encore présent dans la phase aqueuse est montré sur la figure 4 .

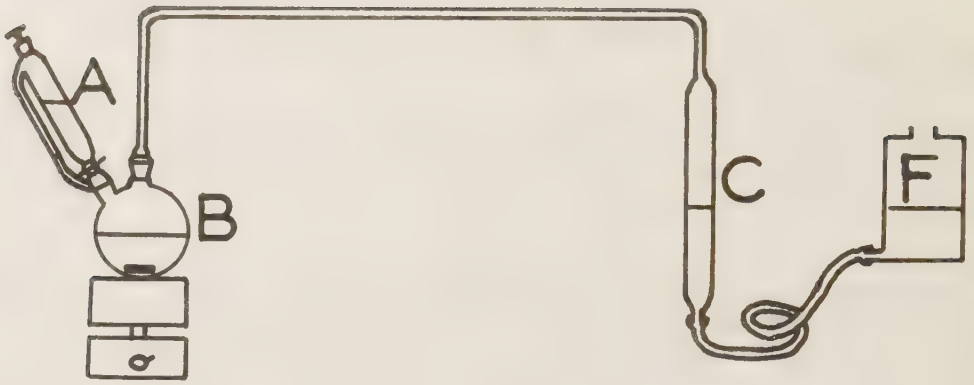


Figure 4 - Doseur de complexe.

L'échantillon à analyser est placé dans un ballon B surmonté d'une ampoule à brome remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium. Par addition d'un excés de chlorure de sodium, le butène encore complexé se dégage, le volume ainsi dégagé est mesuré par déplacement dans le tube gradué maintenu à pression constante par le flacon de mariotte F .

Cette méthode d'analyse est très peu précise, car dans la majeure partie des réactions d'oxydation, la présence de butène encore complexé au bout d'un temps de réaction de six heures est extrêmement faible.

Nous avons préféré utiliser le dosage des ions mercuriques en supposant qu'ils se retrouvent uniquement sous la forme encore complexée. Cette dernière méthode n'est valable que si on part d'une solution de complexe ne contenant pas d'excés de sel mercurique.

- L'analyse minérale des eaux mères est beaucoup plus aisée. Le problème essentiel est de connaitre la quantité de sel mercurique ayant été réduit sous forme de sel mercureux et sous forme de mercure métallique.

Une première méthode, déjà utilisée par STRINI, qui présente l'avantage d'être assez rapide, consiste à favoriser la dismutation des sels mercureux en sels mercuriques par une nouvelle absorption de butène ou d'une autre oléfine gazeuse.

$$\text{OLEFINE} + Hg_2^{++} \longrightarrow \text{COMPLEXE} + \overset{\bullet}{Hg}$$

En mesurant le volume d'oléfine absorbée et en pesant le mercure métallique formé on détermine sans difficulté la quantité de sel mercureux présent dans les eaux mères. La présence de mercure mercurique ne conduit pas à une impossibilité car le rapport oléfine absorbée / mercure métallique formé, nous donne facilement la quantité de sel mercurique présent dans la solution.

Cette méthode est cependant peu précise du fait que nous sommes obligés de mesurer un volume de gaz très difficile à assimiler à un gaz parfait.

Nous avons été obligés d'employer une méthode volumétrique plus longue mais présentant l'avantage de donner des résultats reproductibles.

Les eaux mères se présentent sous la forme d'une suspension aqueuse de sel mercureux peu soluble et de fines particules de mercure métallique. On constate souvent la présence de mercure liquide au fond du réacteur. La première opération à effectuer sera donc une filtration suivie d'un lavage à l'eau, destiné à dissoudre tout l'acide formé. On dosera séparément les phases solides et liquides.

- Dosage de la phase liquide :

Cette méthode a surtout été utilisée dans le cas où l'on part de sulfate mercurique. Un test préalable à l'iodure de potassium permet de déterminer les espèces présentes dans la solution qui de toutes façons ne peut contenir que des sels mercureux et mercuriques.

On prélève une quantité connue de la solution ainsi filtrée et on dose les ions mercureux en les précipitant sous forme de chlorure mercureux, par addition de chlorure de sodium.

Dans la solution débarrassée des ions mercureux, on élimine les ions sulfates par addition d'une solution saturée de chlorure de baryum et on dose les les ions mercuriques par barbotage d'hydrogène sulfuré, en ayant soin de laver le précipité de sulfure mercurique par une solution aqueuse chaude de sulfite de sodium, afin d'éliminer le soufre libre contenu dans le précipité.

- Dosage de la phase solide :

La première phase de l'analyse consiste à dissoudre un échantillon connu de solide dans de l'acide nitrique à 70 % en chauffant si nécessaire. On dosera ensuite dans cette solution nitrique le mercure total (contenu uniquement sous forme mercurique) et les ions sulfates.

Le dosage du mercure se fait par la réaction suivante :

$$Hg\,O + 4\,I^- + H_2\,O \longrightarrow Hg\,I_4^{--} + 2\,OH^-$$

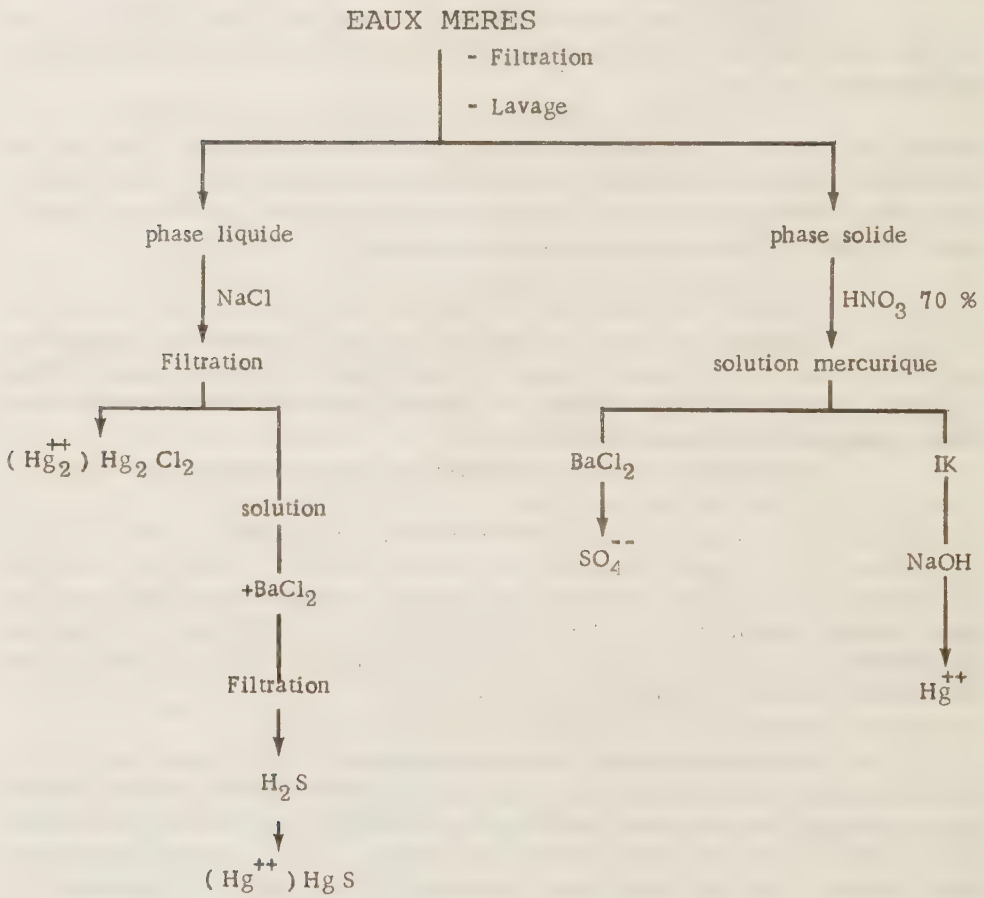
La précipitation de l'oxyde mercurique est obtenue par addition de soude dont l'excès est ensuite neutralisé par de l'acide sulfurique. On ajoute ensuite de l'iodure de potassium et on dose la basicité qui en résulte par une solution titrée d'acide sulfurique en présence de phénol - phtaléine.
Un millilitre d'acide O, 1 N correspond à 10 mg. de mercure.

Nous voyons que le dosage semble aboutir à une impasse puisque finalement nous avons un système de deux équations à trois inconnues. Cette méthode nous a cependant toujours donnée satisfaction car nous ne nous sommes jamais trouvés en présence des trois formes possibles du mercure. S'il y a du sel mercurique encore présent, il ne peut pas y avoir de mercure métallique et réciproquement la présence de mercure métallique rend peu probable la présence de mercure mercurique. Il est cependant possible de faire le dosage d'un tel échantillon en jouant sur le fait que le sulfate mercurique (ou un autre sel mercurique) est assez soluble en milieu acide. On peut donc, en lavant un échantillon de précipité par une solution d'acide sulfurique, dissoudre tout le sulfate mercurique et une partie du sulfate mercureux que contient l'échantillon.

Quand les eaux de lavage ne contiennent plus de traces d'ions mercuriques, on dissout l'échantillon restant dans de l'acide nitrique à 70 % pour effectuer le dosage préconisé ci-dessus. On pourra doser le sulfate mercureux et le sulfate mercurique contenu dans le filtrat. La combinaison des deux dosages donnera la composition exacte de la phase solide.

La quantité de produits organiques retenus dans la phase solide sous forme de polymères est connue par différence entre la prise d'échantillon et la quantité de sels minéraux calculée par le dosage.

La méthode de dosage des eaux mères est résumée dans le schéma suivant :



122 - ANALYSE DES PRODUITS D'OXYDATION.

Dans le cas d'une réaction utilisant l'azote comme gaz vecteur, les produits d'oxydation sont obtenus sans eau.
Si le gaz vecteur est le butène, une distillation est nécessaire pour la séparation des produits organiques de la phase aqueuse.
Les réactions d'oxydation de l'isobutène nécessitent dans tous les cas l'application de ce second procédé.

L'analyse chimique des produits d'oxydation s'est avérée extrêmement délicate et nous n'avons pu en tirer que des résultats qualitatifs en utilisant les méthodes simples d'analyses des fonctions organiques.

C'est par chromatographie en phase gazeuse que l'identification et le dosage des mélanges ont été effectués avec une assez bonne précision. Les différentes analyses ont été faites sur un chromatographe F. M. 720 à catharomètre pour la détermination de la composition centésimale des mélanges, sur un chromatographe F. M. modèle 810 à ionisation de flamme pour l'étude de la cinétique de la réaction que nous aborderons dans le dernier chapitre, et un chromatographe préparatif CARLO - ERBA pour la sépartion des produits d'oxydation en vue de leur identification par des méthodes physiques telles que l'absorption en infrarouge et la résonnance magnétique nucléaire.

Il est cependant nécessaire de donner quelques précisions sur la façon d'utiliser la chromatographie comme instrument d'analyse qualitative et surtout quantitative.

L'identification d'un pic sur le chromatogramme ne peut se faire qu'en injectant le produit supposé dans le mélange étudié ou en le séparant par chromatographie préparative.

Il est conseillé d'utiliser plusieurs colonnes de polarité différentes pour l'étude analytique d'un même mélange de produits d'oxydation. L'emploi de détecteurs à catharomètres est conseillé pour l'étude quantitative des mélanges de produits d'oxydation, leur coefficient de réponse est sensiblement proportionnel au volume de gaz sortant de la colonne.

Le calcul de la composition centésimale des différents produits dans un mélange se fait par intégration des pics. Nous n'avons malheureusement pas pu utiliser d'intégrateur et nous avons calculé l'aire des pics par la méthode de triangulation :

la surface d'un pic est donnée par la relation

$$A = \frac{b \times h}{0,90}$$

A étant la surface, h la hauteur et b la base à la demi hauteur du pic.
Lorsqu'on a plusieurs produits, donc plusieurs pics, la surface totale des pics est ramenée à 100 % et on calcule ainsi la concentration en poids des différents produits. C'est la méthode de normalisation interne qui ne peut s'appliquer qu'à des corps ayant sensiblement le même facteur de sensibilité vis à vis du catharomètre. Pour plus de sureté nous avons injecté des mélanges connus des produits obtenus par oxydation des butènes et les concentrations trouvées par intégration sont sensiblement égales aux concentrations effectives des produits dans le mélange.

Si on constate une différence entre la valeur réelle et la valeur trouvée, on introduit un facteur correctif pour le calcul de la composition centésimale du mélange. Cette méthode n'est valable que parceque nous étudions des mélanges de produits ayant à quelque chose près la même formule brute : C_4H_6O ou C_4H_8O. La précision de la méthode est de l'ordre de 1 à 2 %. On notera que dans notre cas, l'utilisation d'un intégrateur ayant une précision de l'ordre de 0,1 % sur la mesure de l'aire des pics est inutile et absurde du fait que la précision du chromatographe est inférieure à la précision de la mesure de l'aire des pics par la méthode de triangulation.

Nous avons effectué les chromatographies sur deux colonnes différentes:

Une colonne CARBOWAX 20 M de 4m, Ø = 1/4 de pouce, imprégnée à 25 % sur brique pilée;

Une colonne de diéthylène glycol (LAC 1 R) de 4m, Ø = 1/4 de pouce, imprégnée à 20 % sur brique pilée.

Les différents temps de rétention sont donnés dans les deux tableaux suivants avec les conditions d'utilisation.

Les temps de rétention sont exprimés par rapport au pic de l'air.

CARBOWAX 20 M 90° C q = 3,6 litres d'hydrogène / heure.

PRODUITS	Isobutanal	Tertio-butanol	Méthacroléine	Butanal	Méthyl-éthyl cétone
TEMPS DE RETENTION EN MINUTES	9	13	14,5	14,5	17
PRODUITS	Dihydro-2,5 furane	Méthyl-vinyl cétone	Diacétyle	Butanol-2	Crotonal-déhyde
TEMPS DE RETENTION EN MINUTES	19	21	23	29	36

DIETHYLENE GLYCOL (LAC 1 R) 75° C q = 3,6 litres d'hydrogène / heure.

PRODUITS	Isobutanal	Tertio-butanol	Méthacroléine	Butanal	Méthyl-éthyl cétone
TEMPS DE RETENTION EN MINUTES	15	16	18	22	29
PRODUITS	Dihydro-2,5 furane	Méthyl-vinyl cétone	Diacétyle	Butanol-2	Crotonal-déhyde
TEMPS DE RETENTION EN MINUTES	29,5	30	32	30	63

En jouant sur les deux colonnes on arrive ainsi à séparer de façon satisfaisante dix produits en C_4.

Calcul des rendements des différentes réactions d'oxydation.

- Pour chaque opération, le calcul des rendements est nécessaire afin de connaitre les bilans matières. Nous définissons un premier rendement R_1, comme étant le rapport entre la masse de produits d'oxyadtion obtenue en fin de réaction et la masse de produits que l'on aurait obtenue si tout le butène non récupéré avait avait été transformé.

Un deuxième rendement R_2, peut être défini comme le rapport entre le nombre de degrés d'oxydation récupérés dans les produits d'oxydation et le nombre de dégrés d'oxydation fournis par le sel mercurique.

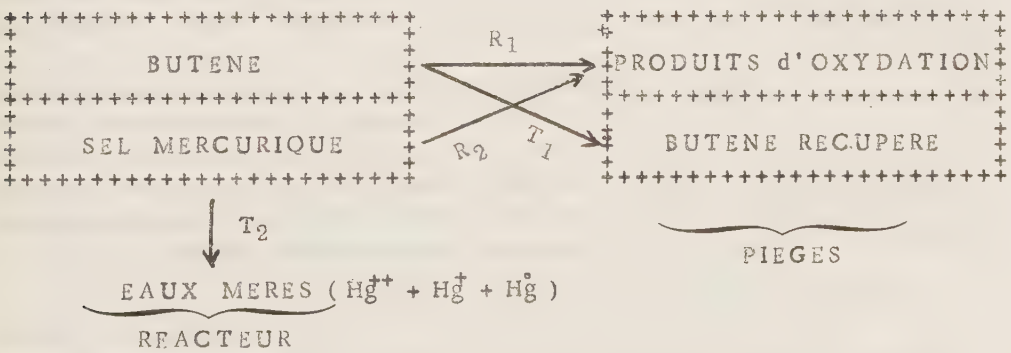
La méthode de dosage du sel mercureux et du sel mercurique résiduel a été décrite précédemment. Le nombre de degrés d'oxydation, nécessaire à la formation des différents produits d'oxydation est facilement calculable. En partant de butène 1 il faut fournir deux degrés d'oxydation pour obtenir de la méthyl - éthyl cétone, et quatre pour arriver à la méthyl - vinyl cétone. D'une manière générale, la formation d'aldéhyde ou de cétone saturé consomme deux degrés d'oxydation à partir d'une mono-oléfine et la formation d'aldéhyde ou de cétone insaturés en consomme quatre. En partant de butadiène 1 - 3 on ne consomme que deux degrés d'oxydation pour fabriquer les différents produits d'oxydation qui présentent tous une insaturation. Le diacétyle est une forme oxydée de la méthyl - vinyl cétone et consomme six degrés d'oxydation en partant d'un butène et quatre degrés à partir du butadiène.

- On définit aussi deux taux de conversion T_1 et T_2.

T_1 est le rapport entre la quantité de butène consommé et la quantité de butène absorbé.

T_2 est le rapport entre le nombre de degrés d'oxydation consommé et le nombre total de degrés d'oxydation initialement introduits par le sel mercurique.

Afin de donner plus de clarté à notre exposé, nous avons schématisé le calcul des bilans réactionnels dans la figure ci - dessous :



P = masse de produits d'oxydation obtenus = P_1 saturés + P_2 insaturés + P_3 diacétyle

P_o = masse de produits que l'on devrait obtenir si R_1 = 100 %

V_o = volume de butène introduit pour la formation du complexe

V = volume de butène récupéré

Hg_1 = nombre de moles de sel mercurique initialement introduits

Hg_2 = nombre de moles de sel mercurique récupéré (on rapporte le sel mercureux au sel mercurique)

Mm = masse moléculaire moyenne des produits d'oxydation.

On calculera donc :

$$R_1 = \frac{P}{P_o} \quad \text{avec} \quad P_o = \frac{Mm\,(V_o - V)}{22,4}$$

$$R_2 = \frac{\frac{2\,P_1}{Mm} + \frac{4\,P_2}{Mm} + \frac{6\,P_3}{Mm}}{2\,(Hg_1 - Hg_2)}$$

$$T_1 = \frac{V_o - V}{V_o}$$

$$T_2 = \frac{Hg_1 - Hg_2}{Hg_1}$$

123 - INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.

Les différents facteurs pouvant agir sur le rendement des réactions ou sur la composition centésimale des produits d'oxydation sont les suivants :

- nature du sel mercurique,
- concentration en sel mercurique
- concentration en acide,
- le gaz d'entraînement,
- la température et la pression au cours de la réaction.

- Nature du sel mercurique.

Les différentes réactions d'oxydation ont été effectuées avec cinq sels mercuriques : sulfate, nitrate, perchlorate, acétate et paratoluène. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du sulfate et du perchlorate. Le paratoluène sulfonate mercurique donne d'excellents résultats avec le butadiène-1,3 ; son utilisation est à retenir.

En partant de l'acétate mercurique on a une réaction assez curieuse : après avoir absorbé le butène sur une solution aqueuse d'acétate mercurique, l'élévation de la température ne provoque pas la destruction du complexe. Pour avoir une hydrolyse du complexe acétate mercurique-butène et par suite une réaction d'oxydation, il faut ajouter un acide fort tel que l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique. L'addition de l'acide fort n'est nécessaire qu'en quantité quatalytique.

- Concentration en sel mercurique.

Nous avons étudié nos réactions en partant de plusieurs concentrations en sel mercurique. Pour des concentrations de 1/10 de mole par litre, la récupération des produits d'oxydation est extrêmement difficile, car ils sont retenus en grande partie dans les eaux-mères de la réaction. Pour des concentrations de une mole par litre et plus, la trop grande acidité causée par l'hydrolyse du sel, provoque des réactions secondaires au sein du milieu réactionnel. L'excés de sel mercurique donne aussi des réactions secondaires, la méthyl-vinyl cétone est oxydée en diacétyle par un excés de sel mercurique. Nous avons donc utilisé une concentration optimale qui se situe entre 0,3 et 0,5 moles par litre de sel mercurique.

- Concentration en acide ajouté.

La plupart des réactions d'oxydation ont été effectuées en ajoutant simplement le sel mercurique dans l'eau. L'addition supplémentaire d'acide fort, nuit sur le rendement de la réaction. Dans le cas où l'on utilise l'acétate mercurique, et pour les réactions d'oxydation du butène - 2, l'addition d'un acide fort est conseillée. STRINI avait déjà remarqué ce phénomène pour l'oxydation du propène, alors que la plupart des brevets relatifs à l'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, préconisent l'emploi de solutions aqueuses acides. L'acidité du milieu favorise certainement la dissolution du sel mercurique dans l'eau, augmente la vitesse d'absorption de l'oléfine ainsi que la vitesse d'hydrolyse du complexe.

L'addition de sels étrangers autres que les halogénures est sans action sur le déroulement des réactions d'oxydation. Par contre l'addition de chlorures, bromures, iodures ou sulfocyanures, provoque une destruction du complexe pour redonner le sel mercurique et le butène de départ.

- Le gaz d'entraînement.

Le gaz d'entraînement joue un rôle extrêmement important dans les réactions d'oxydation. Il permet d'extraire assez rapidement les produits formés du milieu réactionnel pour limiter au minimum les réactions secondaires. Des essais de réactions d'oxydation sans employer de gaz vecteur, ont donné des résultats extrêmement mauvais, les produits se séparent par simple distillation avec une grande quantité d'eau et la fraction de produits restant dans les eaux est non négligeable.

Nous avons utilisé deux sortes de gaz vecteurs : un gaz inerte tel que l'azote, permettant de calculer les taux de conversion du butène et du sel mercurique; et l'oléfine utilisée qui réduit tout le sel mercurique présent dans le réacteur.

- La température et la pression au cours de la réaction.

La destruction du complexe, d'après les auteurs, commence aux alentours de 70° C. En travaillant à cette température, la destruction du complexe est très lente. l'entraînement des produits formés est de ce fait très difficile. Dans la plupart des réactions nous avons effectué l'hydrolyse à la température d'ébullition du solvant, 98 - 100° C dans notre cas.

La réaction d'oxydoréduction du complexe mercure II - butadiène 1 - 3 ne débute certainement pas vers 70° C car même à 0° C on remarque la précipitation de sel mercureux. L'attaque des complexes par le solvant ou plus précisément par un réactif nucléophyle oxygéné dépend certainement de sa stabilité.

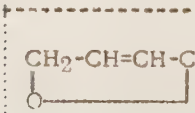
Nous n'avons pas été en mesure d'étudier des réactions d'oxydation sous pression et à température élevée.

124 - TABLEAUX RECAPITULATIFS.

Les résultats obtenus à partir du butène 1, butène 2, isobutène et butadiène 1 - 3, sont rassemblés sur les tableaux suivants avec, pour chaque opération, la composition centésimale en poids des différents produits obtenus et les différents taux de conversion.

Nous avons été amené pour des raisons de pure logique, à donner les compositions centésimales des produits d'oxydation avec une chiffre ou plus après la virgule. Ceci dans le but de boucler nos bilans réactionnels à 100 %. Il va de soi que cette valeur déterminée par le calcul n'est pas du tout significative et c'est pourquoi nous représentons ces chiffres avec un léger décalage par rapport à la valeur que nous estimons vraie.

Pour la commodité du langage nous avons utilisé certaines nomenclatures de produits organiques non conformes aux règles de nomenclature de l'U.I.C.P.A. Les noms souvent mentionnés dans notre mémoire se rapportent au langage industriel habituel.

FORMULE	NOM CHIMIQUE	NOM USUEL	TEMPERATURE d'EBULLITION °C.
$CHO-CH_2-CH_2-CH_3$	Butanal	Butanal	75,7
$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	Butanone -2	Méthyl-éthyl cétone	79,6
$CH_3-CO-CH=CH_2$	Butène -1 one -3	Méthyl-vinyl cétone	79,5
$CH_3-CO-CO-CH_3$	Butanédione -2,3	Diacétyle	89,5
$CH_2=CCH_3-CHO$	Méthyl -2 propène -1 al	Méthacroléine	68,4
$CHO-CH(CH_3)_2$	Méthyl -2 propanal	Isobutanal	61,5
$CHO-CH=CH-CH_3$	Butène -2 al	Crotonaldéhyde	104
	Butène -2 époxy -1,4	Dihydro -2,5 furanne	68

Butène-1.

Sel mercurique de départ	Hg^{++} mole/l	Gaz vecteur	Acide ajouté mole/l	$\frac{Hg^{++}}{Butène}$	R_1	R_2	T_1	T_2	Composition du mélange en %. Acétone	Butanal	Méthyl-éthyl cétone	Méthyl-vinyl cétone	Dia-cétyle	Croto-nal déhyde	Tertio buta-nol
Sulfate	0,1	N_2		1	50	35	58	65			6	82	3	5	2
	0,15	N_2		1	33	25	43	50			5	92			2,5
	0,3	N_2		1	72	68	54	62	0,5		0,5	87	2	8	2
	0,3	Butène				65		98		0,3	4,4	83	5,5	1,7	
	0,3	N_2		2	74	70	70	40			8,5	88	2	traces	traces
	0,3	N_2	0,5		82	78	37	40	1			91	2	3	3
Perchlorate	0,3	N_2		1	47	40	64	70	1			85	7,3	3	3,4
	0,3	Butène				80		95			15,5	76	3,4	2	3,4
Nitrate	0,3	N_2		1	30		49		24			66		4	5,4
	0,3	Butène				<10		<10	1	1,5	58	27	8		4 % Butanol 2
Acétate	0,3	N_2		1	35	33	50	54	4,3	1	6,8	88			

Butène-2.

Sel mercurique de départ	Hg^{++} mole/l	$\frac{Hg^{++}}{Butène}$	Gaz vecteur	Acide ajouté mole/l	R_1	R_2	T_1	T_2	Composition du mélange en %.				
									Acétone	Méthyl-éthyl cétone	Méthyl-vinyl cétone	Diacétyle	Crotonal-déhyde
Sulfate	0,3	1	N_2		48	43	50	54	2,8	91,5	5,5		traces
	0,6	1	N_2		47	42	50	54	3,8	90	6,2		traces
	0,3		Butène			25		70	2	85	8	2	
	0,3	1	N_2	1	65	60	45	52	2	73	16	8	
	0,3		Butène	1		96		80	7	71	14	8	

Isobutène.

Sel mercurique de départ	Hg^{++} mole/l	$\frac{Hg^{++}}{Butène}$	Gaz vecteur	Acide ajouté mole/l	R_1	R_2	T_1	T_2	Composition du mélange en %.		
									Isobutanal	Tertiobutanol	Méthacroléine
Sulfate	0,1		Iso-butène	0,1		>100		40	5	90	traces
	0,4	1	N_2		48	75	52	30	17	83	traces
Tosilate	0,4	1	N_2		53	80	51	29	20	76	3
Nitrate	0,4	1	N_2		53	90	71	18	38	43	18
Acétate	0,4	1	N_2		10		60	45	1	99	

Butadiène -1,3.

Sel mercurique de départ.	Hg^{++} mole/l	$\frac{Hg^{++}}{\text{Butadiène}}$	Gaz vecteur	Acide ajouté mole/l	R_1	R_2	T_1	T_2	Composition du mélange en %				
									Propanal + Acétone + Acroléine	Dihydro -2,5 furanne	Méthyl-vinyl cétone	Diacétyle	Crotonal-déhyde
Sulfate	0,4	1	N_2		48	30	70	75	3	40	47	5	4,8
	0,5	1	N_2		46	33	66	70	2	38	50	4	5
	1	1	N_2		42	33	71	74	3	34	55	4	5
	0,4		Butadiène			20		90	traces	46	47	3	6
	0,4	1	N_2	0,4	50	35	75	80	4	35	56		5
	0,4	2	N_2		26	15	70	75	3	26	50	20	1,5
	0,2		Butadiène	0,2 mole HgO		25			2	48	35	9	5
Perchlorate	0,4	1	N_2		22		80			42	39	2	15
Acétate	0,5	1	N_2		30	60	65	35	2	67	29		
Tosilate	0,4	N_2			50	43	80	90	4	46,5	32,5	3	13,65

Etude de la réaction d'hydrolyse du complexe sulfate mercurique - butadiène -1,3 en faisant varier le pH de départ de la solution.

Azote, gaz vecteur.

Hg^{++}	$\frac{Hg^{++}}{Buta-diène}$	pH départ	R_1	R_2	T_1	T_2	C_3	Composition du mélange en %			
								Dihydro -2,5 furanne	Méthyl-vinyl cétone	Dia-cétyle	Crotonal-déhyde
0,4 M/L	1	1,5	48	30	70	75	3	50	47	3	4,8
		2,2	32	23	80	80	8	50	41,5		
		3	21	15	80	95		60	37		
		4	10	4	85	100		65	30		

125 - DISCUSSIONS.

L'oxydation du butène-1 et du butène-2 nous a donné les résultats escomptés. La plupart des brevets relatifs à l'oxydation mercuriques des butènes (17) et du propène font état de la formation de méthyl - éthyl cétone et de méthyl-vinyl cétone que l'on obtient toujours en grande quantité. Par contre il n'est jamais fait état de l'obtention de crotonaldéhyde et de diacétyle. Dans le chapitre relatif au mécanisme des réactions d'oxydation nous étudierons en détail la formation des dérivés monocarbonylés. Le diacétyle est obtenu par une oxydation supplémentaire de la double liaison de la méthyl - vinyl cétone. Dans l'appareillage utilisé pour les réactions d'oxydation nous avons fait réagir 0,1 mole (7g) de méthyl - vinyl cétone avec 0,1 mole (30g) de sulafte mercurique dans 500 ml d'eau. Après quinze minutes d'agitation la solution est devenue totalement limpide. On chauffe le complexe ainsi formé vers 90 - 100 °C, pendant quatre heures sous un courant d'azote à raison de 10 l/h et on recueille dans les pièges 0,05 mole de méthyl - vinyl cétone et 0,04 mole de diacétyle.

L'oxydation de l'isobutène donne une forte proportion de tertiobutanol à côté de quantités moins importantes d'isobutanal et de méthacrolèine. Le tertiobutanol se forme par simple hydratation de la double liaison catalysée par le sel mercurique. On peut comparer cette réaction avec le procédé d'hydratation de l'acétylène en acétaldéhyde par les sels mercuriques(18) car dans les deux cas le sel mercurique se comporte comme un véritable catalyseur et se retrouve toujours sous la même valence en fin de réaction. On constate néanmoins une réduction du mercure causée par la formation d'isobutanal et de méthacroléine. En utilisant le nitrate mercurique comme agent complexant, on remarque une plus grande proportion de méthacroléine dans le mélange des produits d'oxydation.

De nombreux brevets relatifs à cette réaction (19) préconisent effectivement l'emploi de nitrate mercurique pour augmenter le rendement en méthacroléine; les résultats ne sont cependant pas aussi optimistes que ceux annoncés dans les brevets.

Un brevet assez récent déposé par les I.C.I. (20) préconise l'emploi de trifluoroacétate mercurique ; les rendements des différentes réactions d'oxydation par rapport aux oléfines utilisées sont tous supérieurs à 70 %. Par cette méthode ils annoncent que l'isobutène est transformé à plus de 80 % en méthacroléine. La trop grande toxicité de ce sel ne nous a pas permis de l'utiliser pour pouvoir confirmer leurs résultats.

C'est à partir du butadiène -1,3 que nous obtenons les résultats les plus intéressants et les plus inattendus. La formation de méthyl - vinyl cétone et de diacétyle est tout à fait normale ; deux brevets relatifs à l'oxydation du butadiène -1,3 (21) par les sels mercuriques parlent de la formation de ces deux produits. La formation de crotonaldéhyde n'est pas mentionnée dans le cas de l'oxydation mercurique mais une étude sur le mécanisme de l'oxydation du butadiène par les sels de palladium faite par SMIDT et coll. (7) mentionne la formation de crotonaldéhyde. On peut donc imaginer un mécanisme similaire en partant des sels mercuriques.
La formation de dihydro -2,5 furanne n'est mentionnée dans aucun brevet ni aucune publication relative à l'oxydation du butadiène par les sels mercuriques. Synthétisé pour la première fois en 1880 par PARISELLE (22) on le fabrique actuellement par déshydratation du butène -2 diol -1,4 (23), ou par déshydrohalogénation du chloro -1 butène -2 ol -4 (24). Le dihydro -2,5 furanne a été identifié dans le mélange des produits d'oxydation par microanalyse et par les méthodes physiques courantes après sa séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse. Le dihydro -2,5 furanne présente un très grand intérêt pour l'industrie chimique car il contient si l'on peut dire deux fonctions très utilisées : une fonction éther et une double liaison.

La réaction d'oxydation du butadiène -1,3 par les sels mercuriques comme nous pouvons le constater n'a cependant pas d'excellents rendements. Nous avons essayé d'en déterminer les causes.

- Le gaz vecteur : La quantité de produits d'oxydation et par conséquent, le rendement de la réaction, baissent énormément lorsqu'on utilise le butadiène comme gaz vecteur. Le butadiène bulle dans le milieu réactionnel, il se trouve au contact des produits d'oxydation au moment de leur formation. Une condensation du type Diels - Alder a donc lieu au sein du milieu réactionnel.

- L'acidité du milieu. La sélectivité en dihydro -2,5 furanne baisse avec l'augmentation de l'acidité du milieu. Si l'acidité du milieu réactionnel diminue, la concentration en dihydro -2,5 furanne augmente dans le mélange des produits d'oxydation mais le rendement global de la réaction diminue. La concentration en acide n'est donc pas sans influence sur l'obtention du dihydro -2,5 furanne. Nous étudierons cette réaction plus en détail dans le chapitre suivant relatif aux mécanismes réactionnels.

- La concentration en sel mercurique. L'augmentation de la concentration en sel mercurique est aussi défavorable à la formation du dihydro -2,5 furanne. L'excès d'ions mercuriques réagit sur le produit formé pour donner de l'acétone et du gaz carbonique. Si dans une solution aqueuse contenant du sulfate mercurique on introduit quelques millilitres de dihydro -2,5 furanne, on constate la précipitation de mercure métallique avec apparition des produits de coupure.

- Au cours de l'absorption du butadiène par le sel mercurique on introduit obligatoirement un excès d'ions mercuriques car l'obtention de différents produits d'oxydation nécessite seulement deux degrés d'oxydation (un ion Hg^{++}) alors que la molécule de gaz se complexe toujours avec deux ions mercuriques. Pour éliminer cet

excès de sel mercurique l'emploi du butadiène gaz vecteur est à déconseiller, car comme nous venons de le dire, il se forme des produits de condensation entre le butadiène et ses produits d'oxydation.

Pour éviter cet excès de sel mercurique nous avons envisagé d'hydrolyser un mélange de deux complexes : butadiène - sulfate mercurique et butène -1 - sulfate mercurique. Le butène -1 ayant besoin de quatre degrés d'oxydation pour donner de la méthyl-vinyl cétone n'en apporte que deux, sous sa forme complexée, il utilisera l'excès de sel mercurique apporté par le butadiène.

Les résultats obtenus ont été les suivants : (on part de 0,2 mole Hg^{++} - Butène -1 et 0,1 mole de Hg_2^{++} - Butadiène -1,3)

- Rendement de la réaction par rapport aux oléfines totales consommées : $R_1 = 71$ %
- Taux de conversion des oléfines (Butadiène + butène -1) $T_1 = 60$ %
- Rendement de la réaction par rapport aux nombres de degrés d'oxydation consommés : $R_2 = 68$ %
- Taux de conversion du sulfate mercurique $T_2 = 85$ %
- Le mélange des produits d'oxydation a la composition suivante :

propanal + acétone + acroléine	1 %
méthyl - éthyl cétone	2 %
dihydro -2,5 furanne	20 %
méthyl - vinyl cétone	65 %
diacétyle	5 %
crotonaldéhyde	7 %

- Le mélange de butadiène et de butène récupéré a la composition suivante :

butène -1	54 %
butadiène -1,3	46 %

Pour cette réaction, la sélectivité en dihydro -2,5 furanne par rapport au butadiène consommé est de 32 %, alors que pour une réaction simple d'oxydation du butadiène par le sulfate mercurique on obtient seulement une sélectivité de 19 % par rapport au butadiène consommé.

13 - CONCLUSIONS.

L'étude que nous avons faite nous a permis de connaître d'une manière plus approfondie le déroulement des réactions d'oxydation en phase aqueuse des butènes par les sels mercuriques. La variation de certains paramètres tels que la nature du sel mercurique, la concentration en sel mercurique, la nature du gaz d'entrainement ou l'acidité du milieu ne sont pas sans effets sur le rendement des réactions et sur la composition des mélanges de produits obtenus. D'autre part, nous avons découvert que la réaction d'oxydation du butadiène par les sels mercuriques conduit à une quantité non négligeable de dihydro -2,5 furanne.

CHAPITRE II

MECANISME DES REACTIONS D'OXYDATION

21 - TRAVAUX EFFECTUES.

A côté d'un nombre appréciable de brevets parus sur l'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, dans lesquels aucune mention n'est faite au sujet du mécanisme de formation des produits d'oxydation, peu d'articles publiés abordent le problème des mécanismes réactionnels.

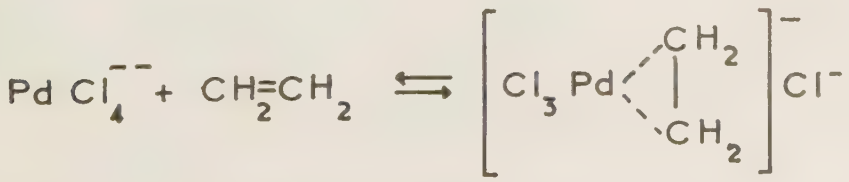
La plupart des articles publiés de nos jours, au sujet de l'oxydation des oléfines par les métaux de transition, concernent surtout l'utilisation des sels de palladium.

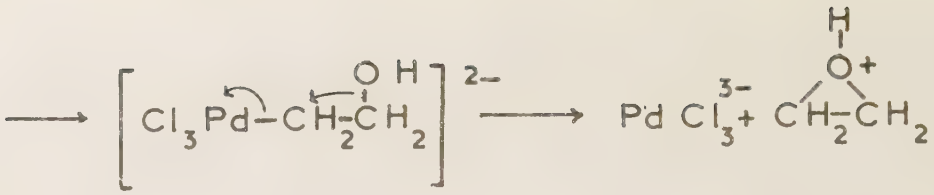
L'importance accordée à la connaissance du mécanisme d'oxydation par les sels de palladium est dûe au fait que ce procédé a trouvé assez rapidement un débouché industriel. Les chercheurs se sont penchés sur l'étude de cette réaction, dans l'optique de nouvelles voies d'application.

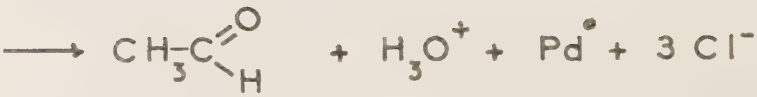
Une deuxième raison est sans doute la plus grande facilité d'isoler les produits intermédiaires.

211 - REACTIONS D'OXYDATION DES OLEFINES PAR LES SELS DE PALLADIUM ET D'AUTRES METAUX DE TRANSITION AUTRES QUE LE MERCURE.

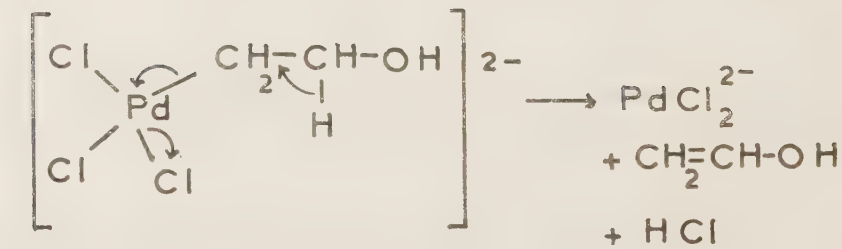
I. I. MOISEEF, M. N. VARGAFTIK et Y. K. SYRKIN (25) supposent que la formation d'acétaldéhyde à partir d'éthylène passe par l'intermédiaire d'un oxyrane ou de l'alcool allylique d'après le mécanisme suivant :





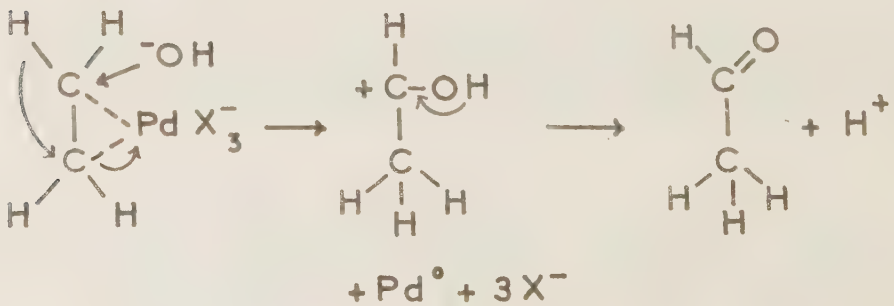


OU BIEN :



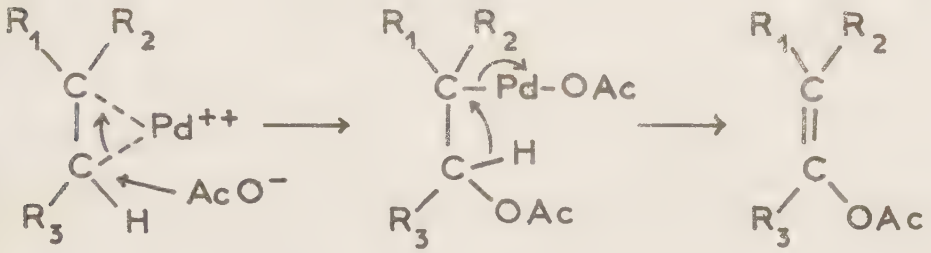
En présence d'alcool absolu on obtient bien des acétates de vinyle, mais en milieu aqueux on ne remarque pas la formation d'alcool allylique et encore moins d'éthylène glycol, ne serait-ce qu'à l'état de traces.

- J. SMIDT, W. HAFNER et coll. (7) proposent un rearrangement du produit d'addition obtenu par attaque du complexe par le nucléophile.



Ce mécanisme a été prouvé en effectuant la réaction d'hydrolyse du complexe dans l'eau lourde, à basse température, pour diminuer au maximum les réactions d'échange· ils n'ont trouvé aucune deutération sur la molécule d'acétaldéhyde.

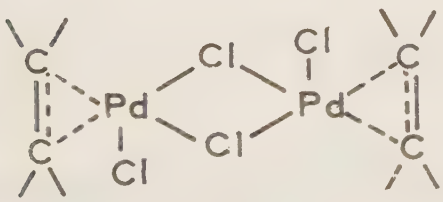
En milieu non aqueux, dans l'acide acétique par exemple, la formation de composé carbonylé est impossible et W. KITCHING, Z. RAPPOPORT et W.G. YOUNG (26) proposent un réarrangement du composé d'addition par départ d'un ion H^+:



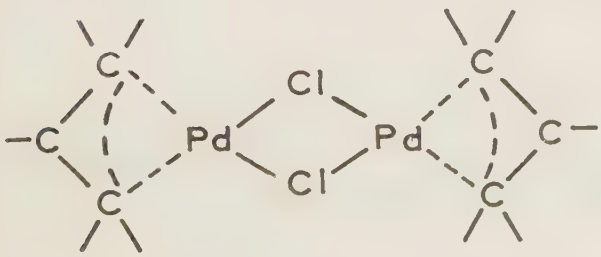
Dans les réactions normales d'oxydation des oléfines par les sels de palladium en solution aqueuse, le complexe oléfinique obtenu, conduit uniquement à la formation de produits d'oxydation saturés.

R. HUTTEL et H. CHRIST (27) ont prouvé l'existence d'un complexe π allylique entre les oléfines et les sels de palladium :

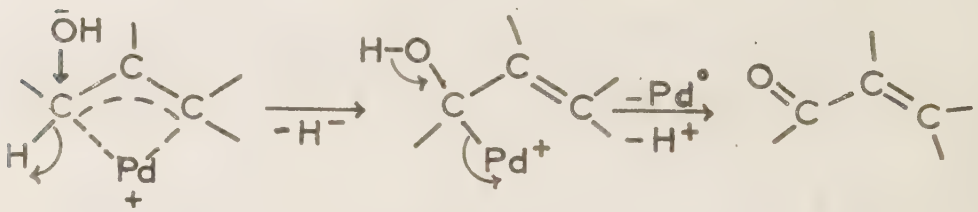
- complexe π oléfinique :



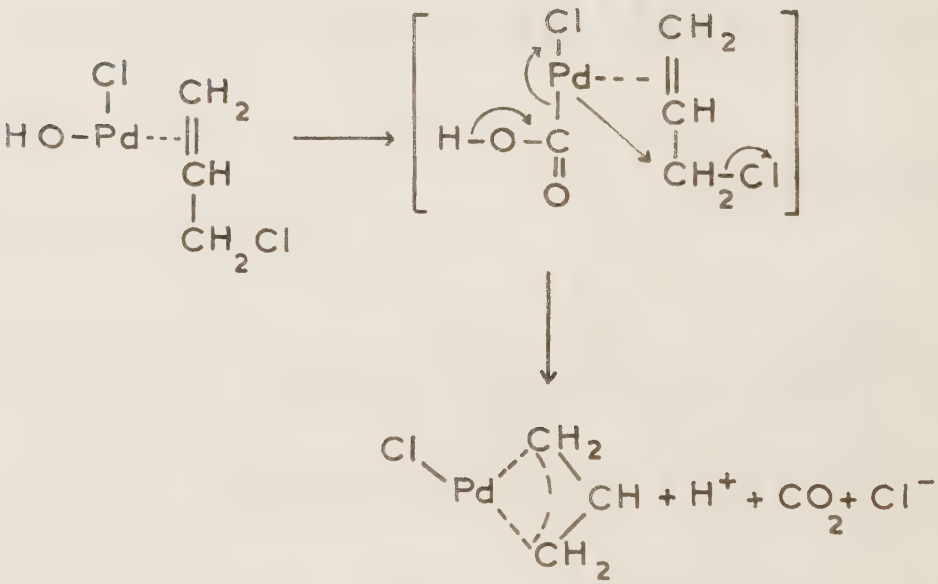
- complexe π allylique :



Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un tel complexe, en phase aqueuse, proposé par les auteurs précités est le suivant :



J. K. NICHOLSON, J. POWELL et B. L. SHAW (28) ont obtenu un complexe π allyque entre le palladium et le propène, en partant du chloropalladate et de l'oxyde de carbone :



Tout récemment, P. M. HENRY (29) après des études cinétiques sur l'oxypallation et l'oxytallation, a montré l'existence d'un complexe π oléfinique, qu'il considère comme l'étape lente de la réaction d'oxydation. La réaction de transformation du produit d'addition en acétaldéhyde, est une réaction rapide.

212 - REACTION D'OXYDATION DES OLEFINES PAR LES SELS MERCURIQUES.

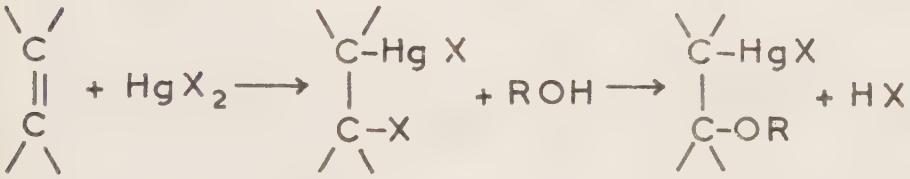
Comparativement aux publications relatives aux sels de palladium, peu de travaux traitent d'une façon satisfaisante, les problèmes du mécanisme des réactions d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques.

On peut supposer qu'il existe une certaine analogie entre l'oxymercuration et l'oxypallation.

L'existence d'un complexe π, entre la double liaison de l'oléfine et le sel mercurique, n'a pas pu être prouvée en isolant un tel composé.

Les chercheurs ont cependant isolé les produits d'addition de nombreuses oléfines.

- P. BRANDT et O. PLUM (30) étudient la réaction de l'éthylène avec les ions mercuriques et proposent la formation d'un produit d'addition sur la double liaison de l'oléfine :



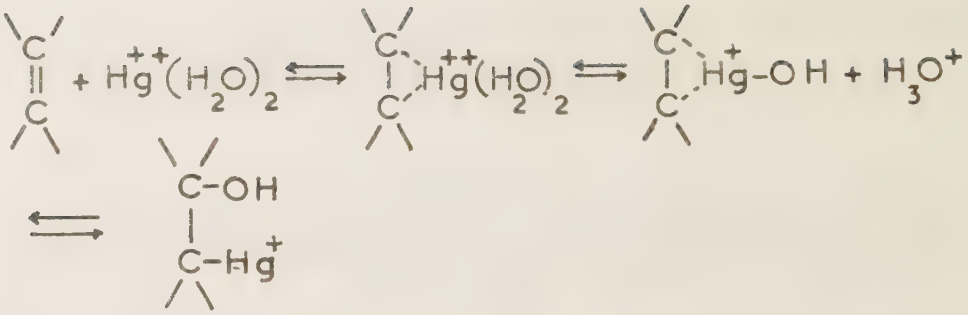
- M. KREEVOY et F.R. KOWITT (31) étudient la réaction inverse de désoxymercuration et montrent l'existence d'une vitesse de décomposition du produit d'addition.

M. KREEVOY, L. C. SCHALEGER et J. C. WARE (32) étudient l'oxymercuration du cis et trans butène -2; T. G. TRAYLOR et A. W. BAKER étudient celle du norborène (33).

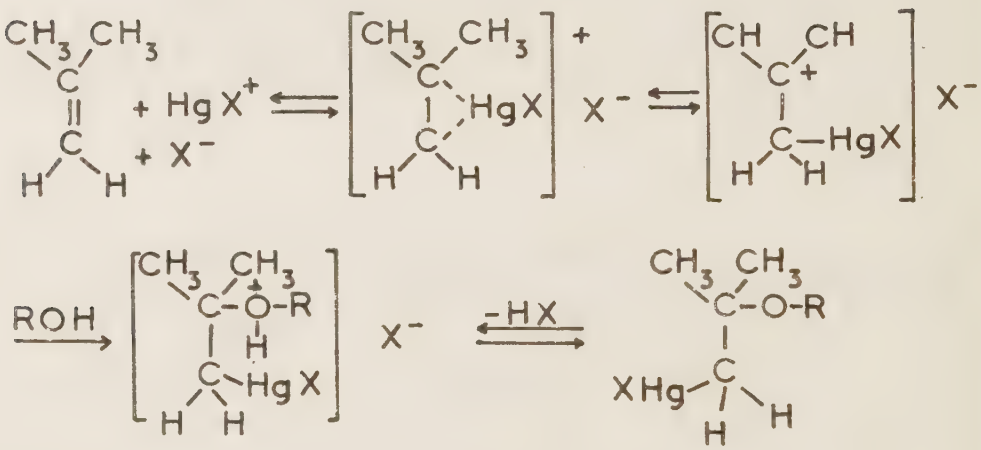
La plupart des auteurs précités supposent que pour obtenir les produits d'addition entre l'oléfine et le sel mercurique, on doit passer par un intermédiaire du type complexe π oléfinique de structure identique à celle préconisée par J. S. DEWAR (35). On aurait deux liaisons, l'une du type σ obtenue par recouvrement de l'orbitale π liante de l'oléfine et une orbitale vide du cation mercurique, une autre de type π obtenue par recouvrement de l'orbitale vide π antiliante de l'oléfine et de l'orbitale remplie d_{yz} du cation mercurique.

Plus récemment, G. SPENGLER, M. WILDEROTTER et T. TROMMER (34) ont isolé les produits d'addition du butène -1, de l'isobutène, de l'héxène -1 et de l'isoprène.

Ils supposent un mécanisme ionique analogue à la réaction de bromation des oléfines:



avec l'isobutène, ils proposent le mécanisme suivant :



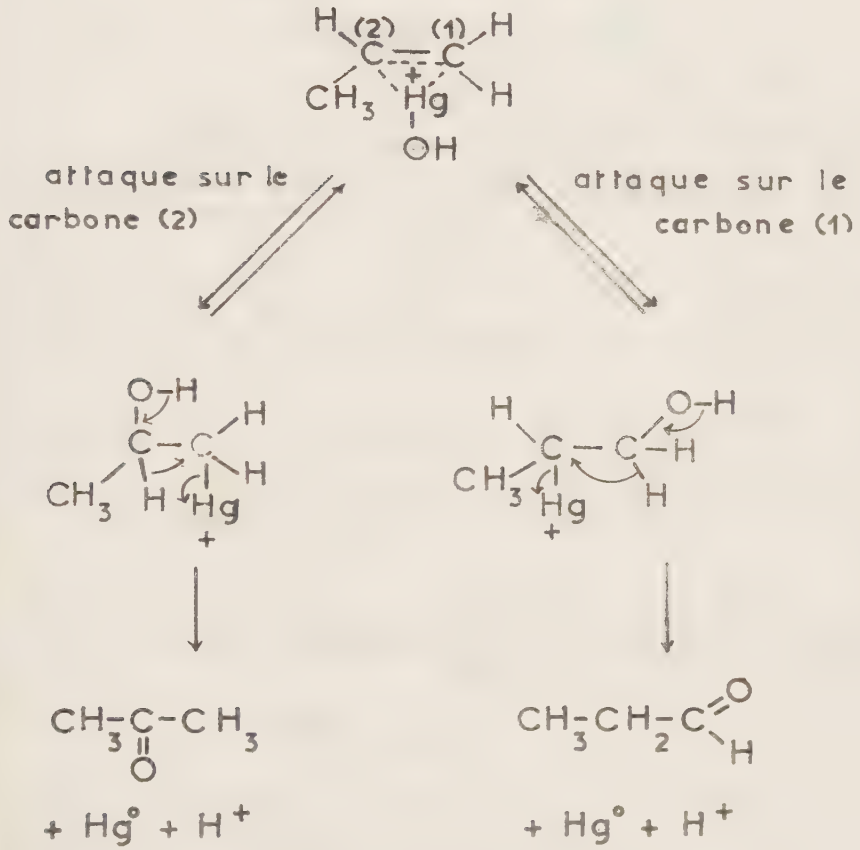
R. K. SUMMERBELL et G. H. KALB (36) étudient le mécanisme de l'oxydation du dioxène par les sels mercuriques.

Tout récemment B. C. FIELDING et H. L. ROBERTS (37) ont étudié la réaction d'oxydation du propène par les sels mercuriques.
Leur étude porte plus spécialement sur la cinétique de l'oxydoréduction du composé d'addition CH_3 - CHOH - CH_2 - HgX. Ils supposent que l'acroléine est obtenue à partir d'un tel composé. Les produits d'addition ont déjà été isolés par K. A. HOFMANN et J. SAND (38).

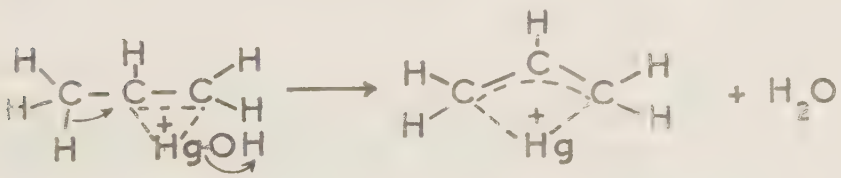
La formation d'aldéhydes et de cétones saturés s'explique très bien à partir du produit d'addition entre l'oléfine et le sel mercurique. La formation d'acroléine en partant de propène et de méthyl - vinyl cétone en partant de butène -1 est très difficile à imaginer par l'intermédiaire des produits d'addition.

- J. C. STRINI et J. METZGER (14) (15) étudient en détail l'oxydation du propène par les sels mercuriques en solution aqueuse et proposent le mécanisme suivant :

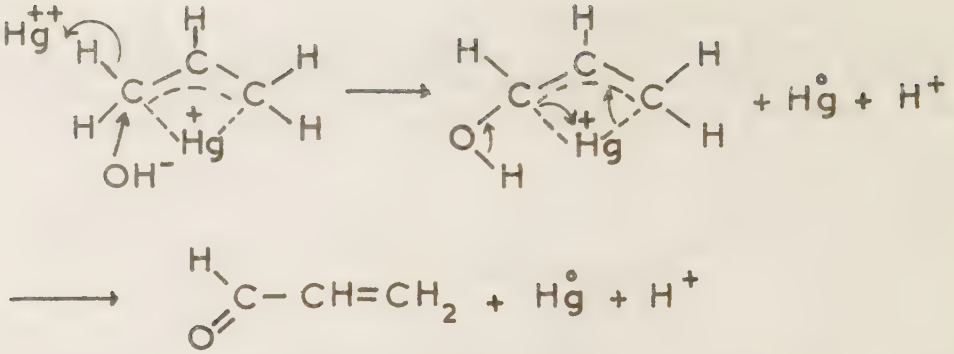
En partant de propène on obtient du propanal, de l'acétone et de l'acroléine. Formation d'un complexe π oléfinique entre la double liaison du propène et le cation mercurique, qui par attaque du solvant sur le carbone 1 ou sur le carbone 2, donne deux produits d'oxydation différents : le propanal et l'acétone.



La formation d'acroléine est expliquée par l'intermédiaire d'un complexe π allylique issu du complexe π oléfinique.



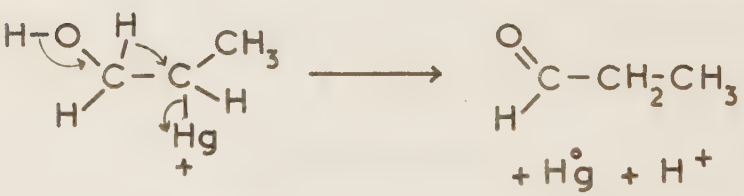
L'attaque de ce complexe par un réactif nucléophile, l'eau dans ce cas, conduit à la formation d'acroléine après l'arrachement d'un ion hydrure favorisée par la proximité d'un deuxième ion mercurique.



L'obtention d'acroléine nécessite quatre degrés d'oxydation.

Au cours de la formation des produits saturés, deux possibilités sont offertes : la formation de propanal peut être causée par la migration du radical méthyl lié au carbone central :

ou par migration d'un ion hydrure, à partir de l'adduit sur le carbone 1 :



Afin de lever cette ambiguïté, ainsi que le problème de la réversibilité de telles réactions, ils ont synthétisé le propène marqué au carbone 13 sur le carbone 1 de la molécule.

Après une réaction d'oxydation d'un tel propène par le perchlorate mercurique, ils ont constaté que le propanal et l'acétone ainsi obtenus, n'étaient pas marqués sur le carbone central.

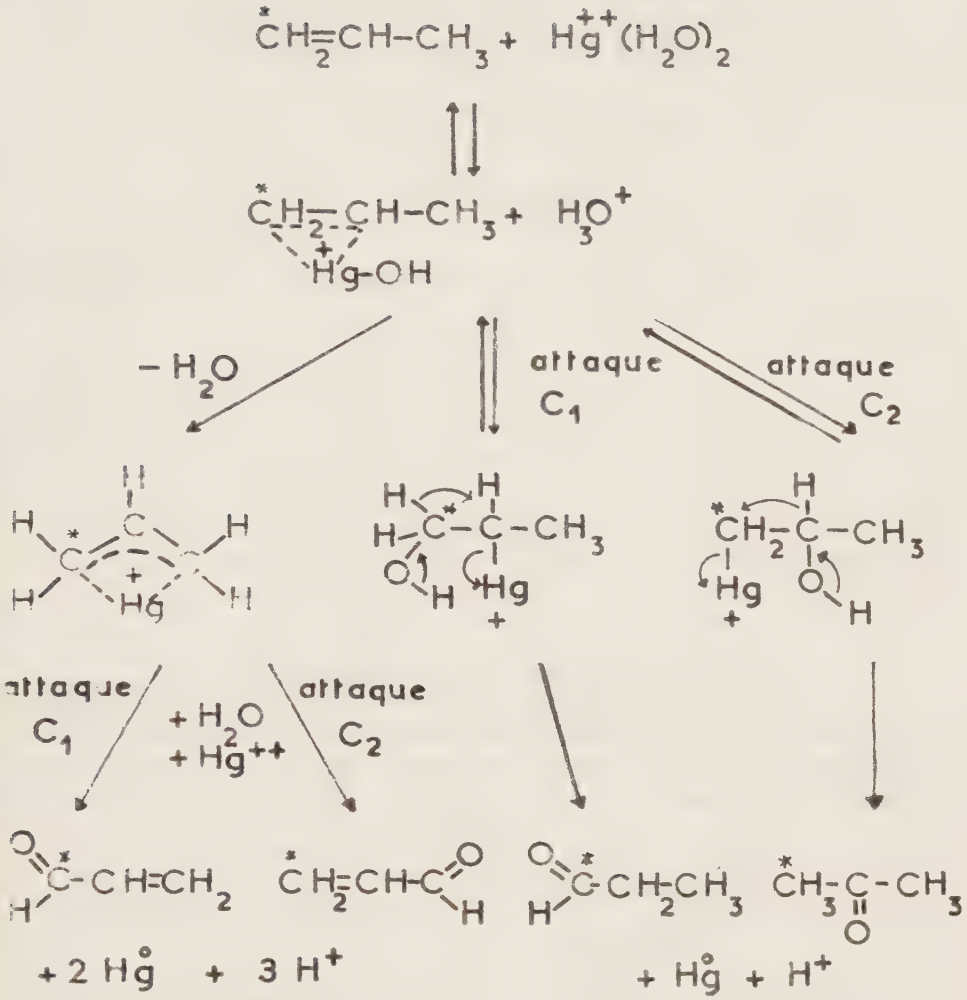
Ils excluent donc la possibilité de la migration d'un radical méthyl et proposent la formation de deux produits d'addition différents.

Cette théorie va être renforcée, comme nous le verrons par la suite, par les résultats obtenus sur l'oxydation du butène-2 et de l'isobutène.

L'acroléine obtenue est marquée sur les deux carbones extrêmes, ce qui prouve bien que l'intermédiaire est un composé symétrique facilement assimilable à un complexe π allylique.

Le propène récupéré est toujours marqué sur le carbone 1. La réaction inverse ne s'effectue donc pas dans le cas du complexe π allylique.

Le schéma du mécanisme de la réaction d'oxydation du propène peut se résumer ainsi :



22 - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION DES BUTENES.

D'après les résultats que nous avons obtenus sur les butènes, nous avons été amené à séparer les mécanismes d'oxydation en trois parties bien distinctes :

- L'oxydation des oléfines normales, suite logique de l'oxydation du propène, illustrée par le butène -1 et le butène -2.

- L'oxydation des oléfines ramifiées, illustrée par l'oxydation de l'isobutène.

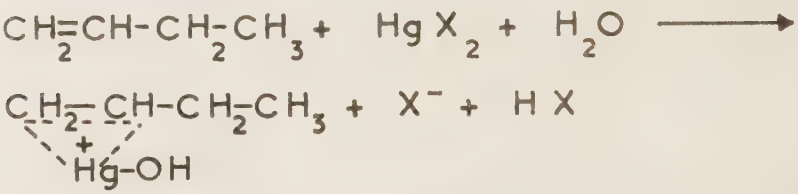
- L'oxydation des dioléfines conjuguées, illustrée par la réaction d'oxydation du butadiène -1,3. C'est surtout sur ce dernier mécanisme que nous nous

sommes le plus attardé car nous avons découvert que par cette réaction, il était possible d'obtenir un nouveau produit. La connaissance du mécanisme de sa formation pourrait être très utile pour une éventuelle application industrielle.

221 - OLEFINES NORMALES.

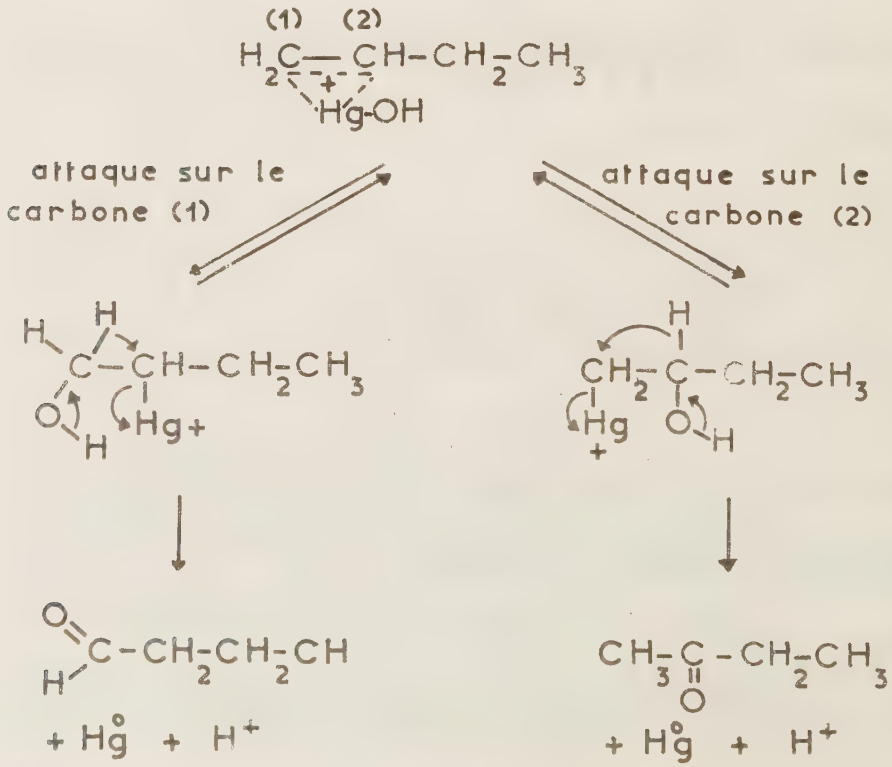
2211 - OXYDATION DU BUTENE -1

- Formation d'un complexe π oléfinique au cours de l'absorption sur le sel mercurique :



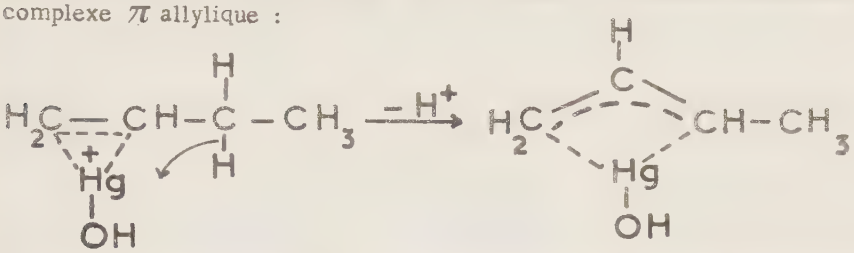
Formation de composés carbonylés saturés :

- L'attaque du complexe π oléfinique donne deux produits d'addition suivant la position du carbone attaqué. On obtient ainsi, après rabattement du doublet de la liaison O-H pour favoriser l'expulsion de mercure métallique, le butanal et la méthyl-éthyl cétone.

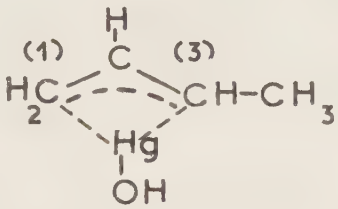


Formation de composés carbonylés insaturés :

Par arrachement d'un proton sur le méthylène central et par départ d'une molécule d'eau ou acide, le complexe π oléfinique du butène-1 donne un complexe π allylique :



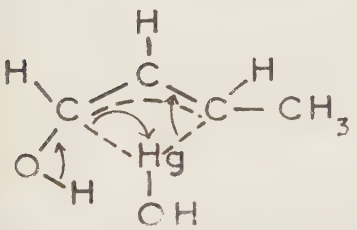
L'attaque du complexe π allylique par l'eau donne de la méthyl-vinyl cétone et du crotonaldéhyde.

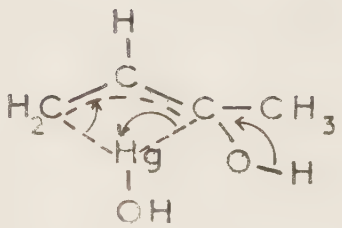


attaque sur le carbone (1)

+ H_2O
− H^-
+ Hg^{++}

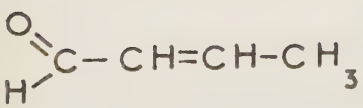
attaque sur le carbone (3)

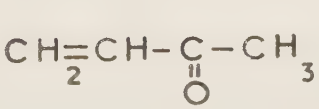




+ 2 H^+ + Hg°

+ 2 H^+ + Hg°





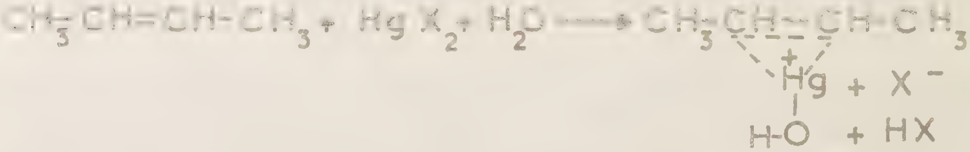
+ Hg° + H_2O

+ Hg° + H_2O

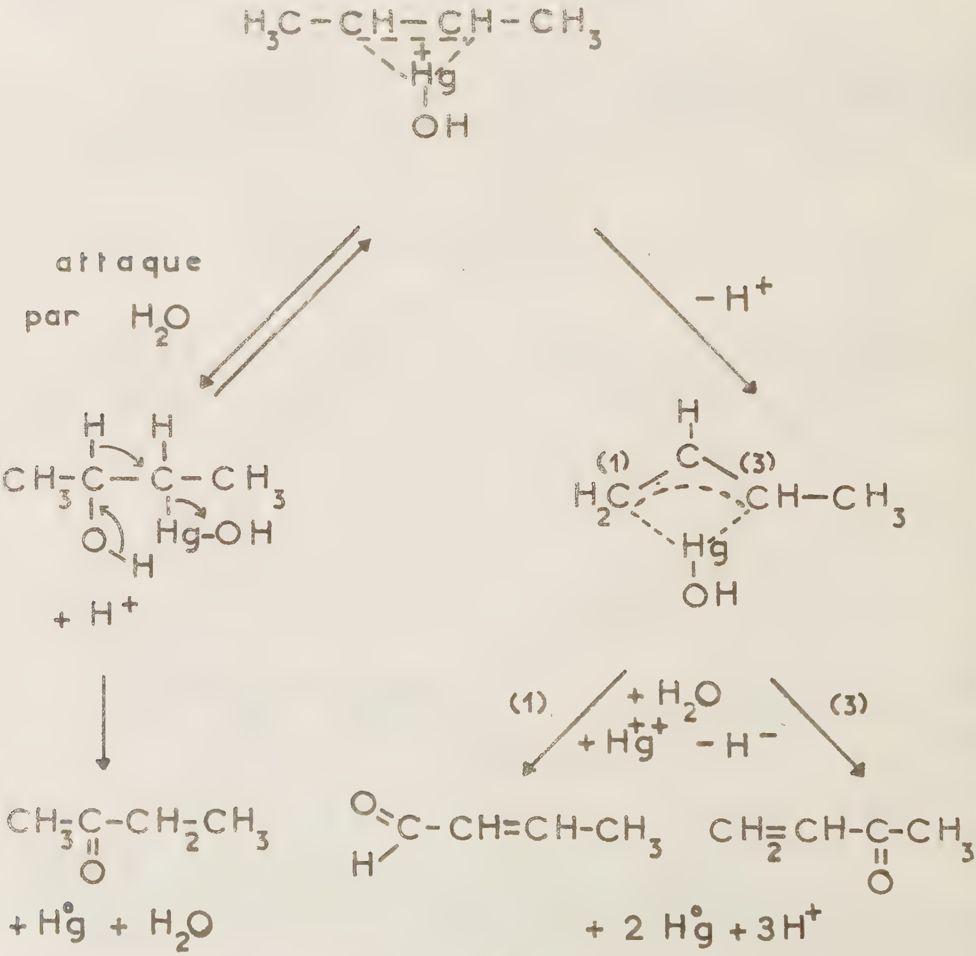
Dans les deux cas, complexe π oléfinique et complexe π allylique, l'attaque par l'eau s'effectue préférentiellement sur le carbone central. On obtient une plus grande proportion de méthyl-éthyl cétone et de méthyl-vinyl cétone par rapport au butanal et au crotonaldéhyde.

La formation prépondérante de méthyl-éthyl cétone est certainement due au fait que le complexe π allylique est plus difficile à former que dans le cas du butène -1. Or il doit s'effectuer à partir d'un carbone primaire qui est moins mobile que le proton du carbone secondaire du butène -1. On n'observe pas la formation de butanal, même à l'état de traces, ce qui montre bien que les radicaux carbonés ne migrent pas et que ce sont bien les ions hydrures qui favorisent l'expulsion du mercure métallique.

- Formation d'un complexe π oléfinique



L'attaque de ce complexe sur le carbone 2 ou 3 conduit au même produit d'addition, donc au même produit d'oxydation : la méthyl-éthyl cétone. Le complexe π allylique obtenu à partir du butène -2 est identique en tout points à celui du butène -1. On observera la formation des mêmes produits d'oxydation insaturés mais en plus faible quantité.



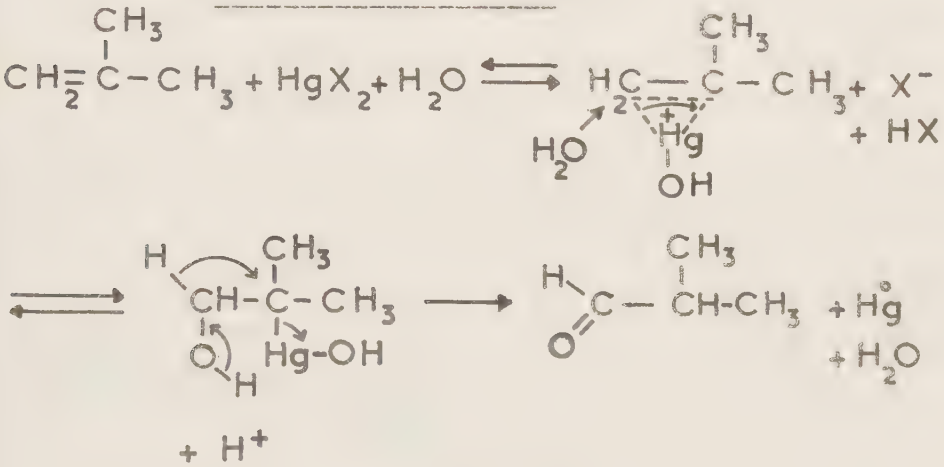
222 - OLEFINES RAMIFIEES : OXYDATION DE L'ISOBUTENE.

Le comportement de l'isobutène vis à vis des sels mercuriques est un peu particulier. La formation de tertiobutanol pourrait être expliquée par une hydratation simple de la double liaison catalysée par le sel mercurique.

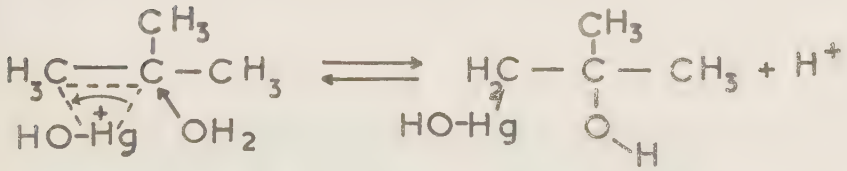
- Dans un litre d'une solution normale d'acide sulfurique, on fait passer pendant sept heures un courant d'isobutène en chauffant le mélange à 98-100 °C. On récupère quatre grammes de tertiobutanol. Dans la même solution on ajoute ensuite 0,1 mole (21,6 g) d'oxyde mercurique. On fait passer le courant d'isobutène pendant six heures et on obtient treize grammes d'un mélange contenant plus de 90 % de tertiobutanol et 5 % d'isobutanal.

La formation de tertiobutanol est donc catalysée par les sels mercuriques et provient sans doute d'un réarrangement du produit d'addition sur le carbone 2. Cette réaction peut être comparable à l'ancienne méthode de préparation de l'acétaldéhyde par hydratation mercurique de l'acéthylène (18).

- Formation d'isobutanal :

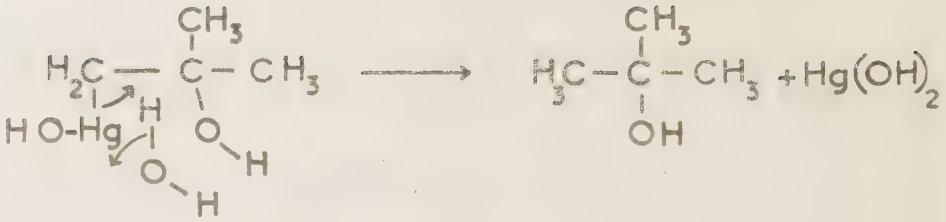


- Formation de tertiobutanol :



Avec l'oxydation de l'isobutène, une preuve supplémentaire est apportée au mécanisme proposé par STRINI (14)(15) car si un tel produit d'addition pouvait donner un composé carbonylé, le radical méthyl migrerait sur le carbone 1 pour favoriser l'expulsion du mercure. On ne remarque pas la formation de méthyl-éthyl cétone, même à l'état de traces.

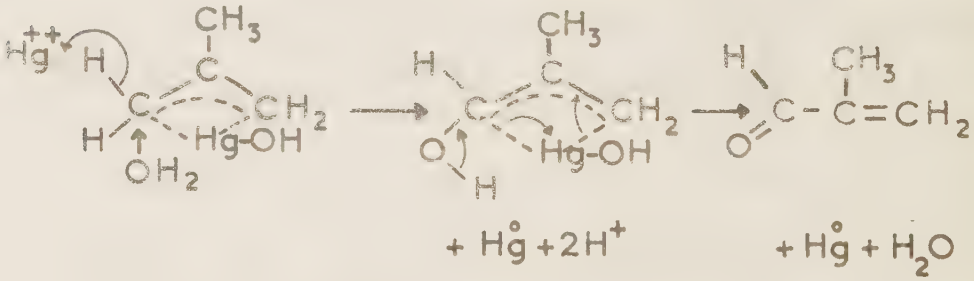
Un tel produit d'addition doit donc évoluer autrement. Il peut, soit retourner sous la forme de complexe π oléfinique, soit se réarranger en présence d'une molécule d'eau pour donner du tertiobutanol et le sel mercurique de départ.



- Formation de méthacroléine :

La formation de méthacroléine est tout à fait semblable à l'oxydation allylique des oléfines précédentes :

Le complexe π allylique obtenu est symétrique, son oxydation ne peut conduire qu'à un produit unique : la méthacroléine.

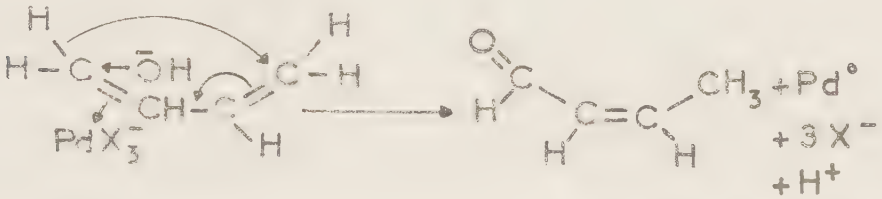


223 - DIOLEFINES - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION DU BUTADIENE.

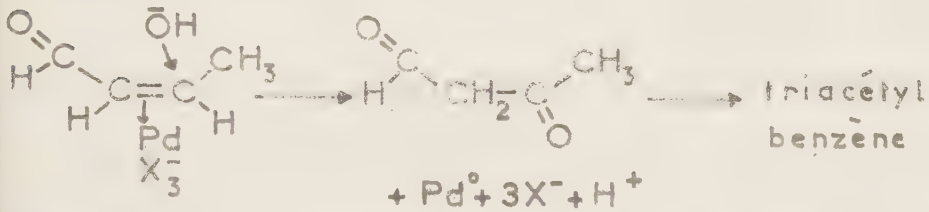
C'est sur cette dernière partie, relative à l'étude du mécanisme d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques, que notre attention a surtout été fixée car comme nous pouvons le remarquer, aucune publication dans la littérature ne parle de l'obtention de dihydro -2,5 furanne et de crotonaldéhyde à partir de l'oxydation mercurique du butadiène -1,3.

2231 - TRAVAUX EFFECTUES AVEC LES SELS DE PALLADIUM.

Dans une étude assez complète de J. SMIDT et coll. (7) on voit que le butadiène est oxydé en crotonaldéhyde par les solutions aqueuses de chlorure de palladium.
Ils proposent le mécanisme suivant :

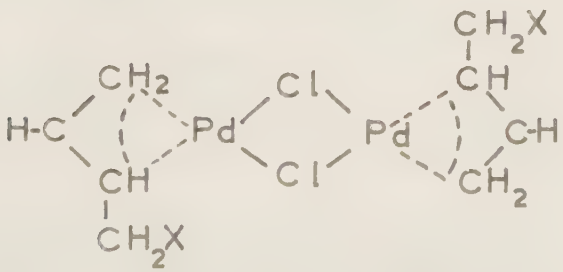


Après une réaction supplémentaire d'oxydation de la double liaison du crotonaldéhyde, ils constatent la formation de triacétyl - benzène.

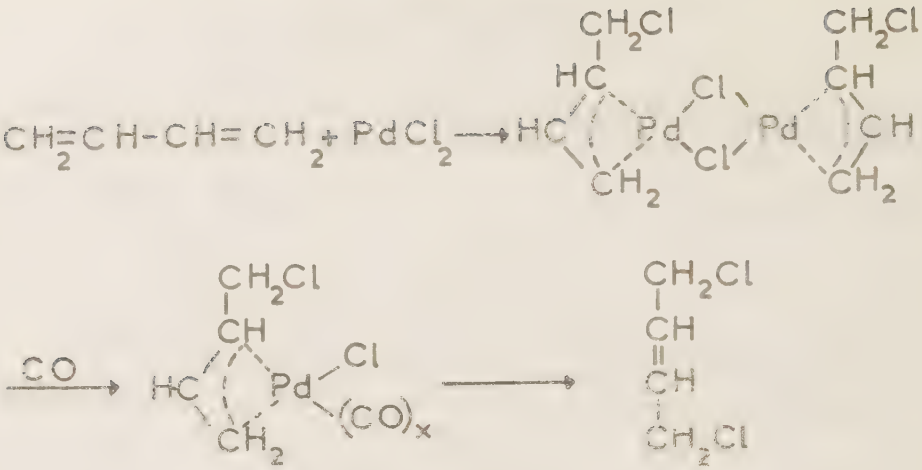


Nous avons refait cette dernière réaction pour voir si effectivement on n'obtenait que du crotonaldéhyde. Les résultats ont été en tout points identiques à ceux obtenus par SMIDT, nous n'avons trouvé ni méthyl-vinyl cétone, ni dihydro -2,5 furanne.
Le mécanisme d'oxydation du butadiène -1,3 par les sels mercuriques est donc différent de l'oxypalliation étudiée par SMIDT.

S. D. ROBINSON et B. L. SHAW (39) étudient plus en détail la structure des complexes butadiène -1,3 - chlorure de palladium et proposent un complexe π allylique comme étant la structure la plus stable en phase non aqueuse.



J. TSJI et S. HOSAKA (40) étudient la carbonylation du complexe butadiène -1,3 - chlorure de palladium et proposent le schéma réactionnel suivant :



La réaction du complexe en milieu non aqueux diffère sensiblement par rapport à la réaction de SMIDT et la cyclisation du dichloro -1,4 butène -2 après hydrolyse pourrait donner du dihydro -2,5 furanne.

2232 - TRAVAUX EFFECTUES A PARTIR DES SELS MERCURIQUES.

Deux brevets (21) parlent de l'oxydation du butadiène -1,3 par les sels mercuriques. Le premier brevet fait état de la production de diacétyle et le second annonce la formation de méthyl - vinyl cétone et de diacétyle.

Nous obtenons effectivement du diacétyle, mais en tres petite quantité, provenant certainement d'une oxydation supplémentaire de la double liaison de la méthyl-vinyl cétone. Nous avons déjà mentionné cette réaction au sujet de l'oxydation du butène -1 et du butène -2 par les sels mercuriques. Le rapport entre la méthyl-vinyl cétone et le diacétyle est sensiblement le même dans toutes les réactions d'oxydation des butènes.

La formation de méthyl - vinyl cétone, comme nous le verrons plus en détail, s'effectue très probablement par l'intermédiaire d'un complexe π allylique entre le butadiène -1,3 et le cation mercurique. L'hydrolyse d'un tel complexe conduit obligatoirement aux trois produits d'oxydation principaux : méthyl-vinyl cétone, dihydro -2,5 furanne et crotonaldéhyde.

Plus récemment, en partant du butadiène ou de ses homologues supérieurs, la synthèse du furanne et de ses dérivés a été effectuée (41) en traitant sous pression et à haute température un mélange de diène et d'oxygène. Par cette méthode on obtient seulement le cycle furannique. Les taux de conversion en furanne sont assez médiocres.

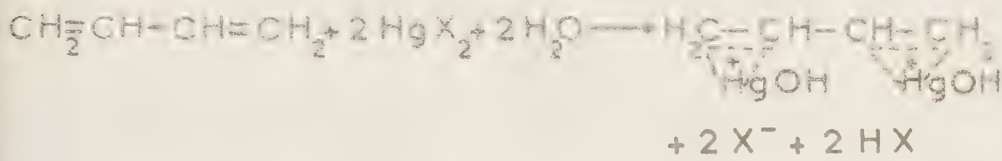
Aucun article, à notre connaissance, n'a été publié sur le mécanisme de l'oxydation des diènes conjugués par les sels mercuriques, exceptée l'étude de G SPENGLER (34) déjà mentionnée, sur l'obtention de produits d'addition entre l'isoprène et les sels mercuriques. Nous nous sommes donc proposé d'établir un mécanisme, et par une série de réactions, nous avons essayé de prouver d'une manière plus ou moins précise le schéma réactionnel que nous prônons.

2233 - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION DU BUTADIENE -1,3 PAR LES SELS MERCURIQUES.

22331 - PROPOSITION D'UN MECANISME.

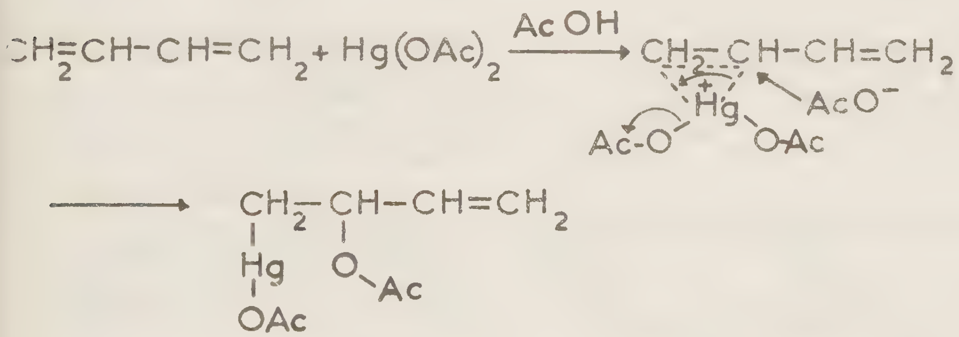
Au cours de l'absorption du butadiène, une mole de butadiène se complexe [illegible] de sel mercurique. [illegible] que [illegible] liaisons se complexent chacune avec un ion mercurique. Au delà de cette concentration nous n'avons jamais observé d'absorption de butadiène.

La molécule de butadiène est une molécule conjuguée, en solution aqueuse elle absorbe dans l'ultra-violet à λ m = 217 n.m. Si on prélève un échantillon [illegible] le complexe, [illegible] du maximum d'absorption qui se situe à λ m = 195 n.m. La molécule complexée est donc toujours conjuguée. On pourrait imaginer la réaction suivante :



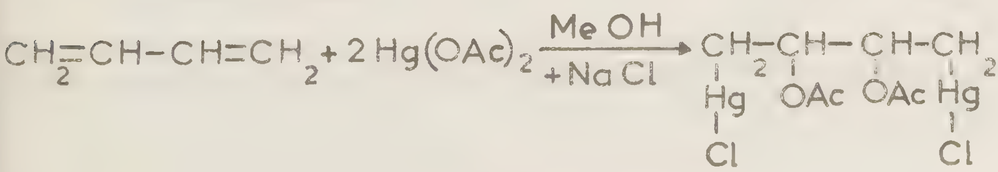
Si on absorbe du butadiène sur de l'acétate mercurique dans de l'acide acétique, la solution résultante n'absorbe pas dans l'ultra-violet. La molécule ne se présente plus sous la forme complexée.

Ce résultat concorde avec les travaux de T. G. TRAYLOR (43) et de K. H. Mc. NEELY (44) qui ont étudié l'oxymercuration du butadiène -1,3 dans de l'acide acétique et dans le méthanol :



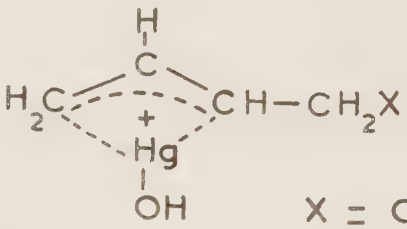
Ils n'observent pas d'addition sur la deuxième double liaison du butadiène.

Dans le méthanol :



L'attaque du réactif nucléophile s'effectue sur le carbone 2 et non sur le carbone 1. Si la molécule était conjuguée, l'attaque sur le carbone central serait peu probable.

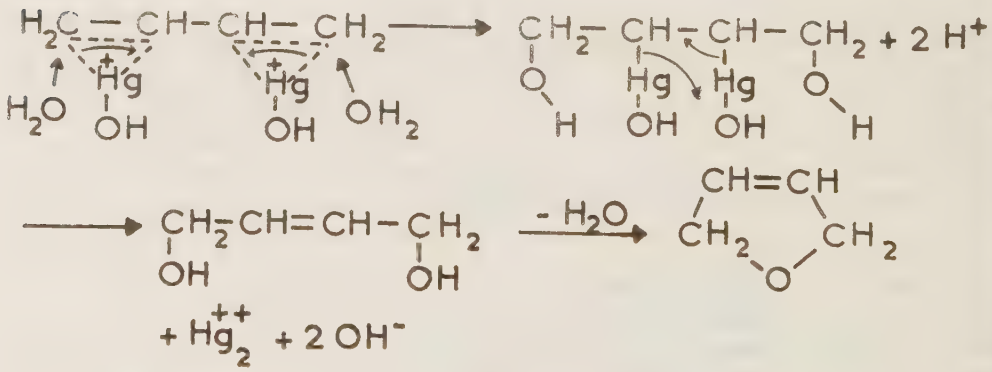
- En phase aqueuse, la réaction es certainement différente; le complexe double entre le butadienne et les deux ions mercuriques doit être instable et se transforme en un complexe π allylique ayant une structure semblable à celle proposée par S.D. ROBINSON (39).



X = OH , SO_4H , NO_3

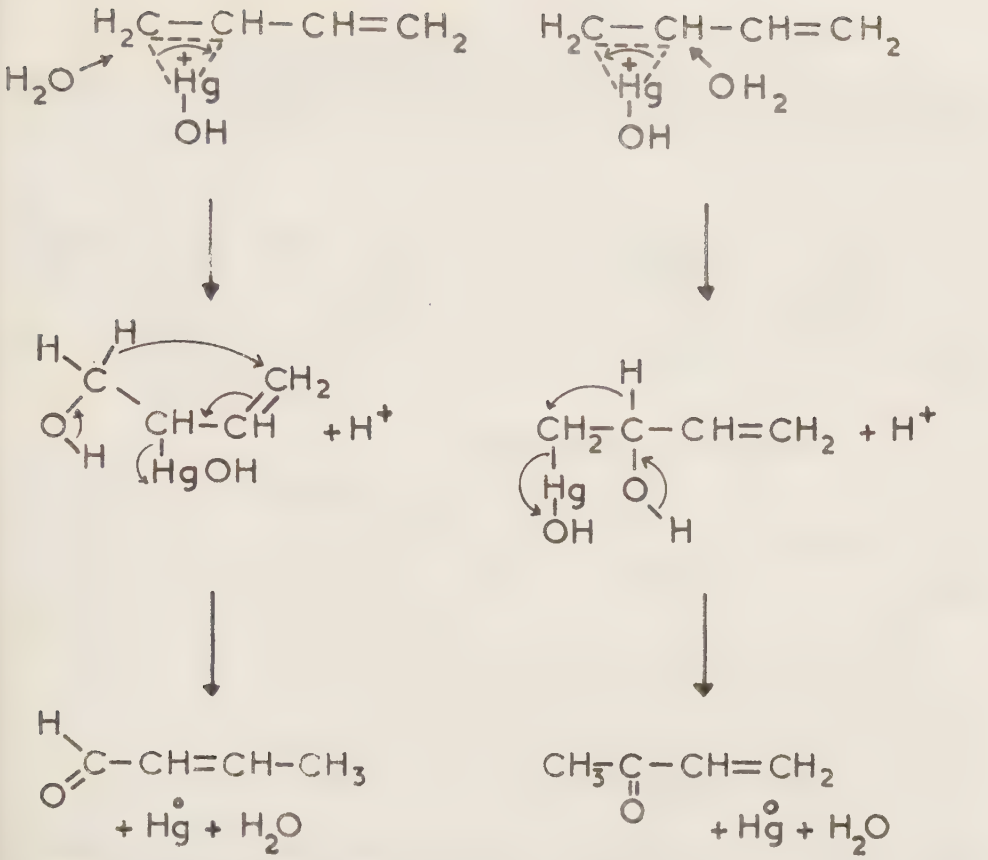
- Au cours de l'hydrolyse du complexe, avec le sulfate mercurique on constate la formation d'un précipité blanc qui noircit rapidemment avec l'avancement de la réaction.
Ce précipité blanc, isolé et séché, a été identifié comme étant du sulfate mercureux.

Nous avons pensé au schéma réactionnel suivant :



D'après ce mécanisme la formation de sel mercureux s'explique assez bien.

La formation de crotonaldéhyde et de méthyl - vinyl cétone pourrait s'effectuer par l'intermédiaire d'une molécule de butadiène -1,3 complexée sur une seule double liaison :

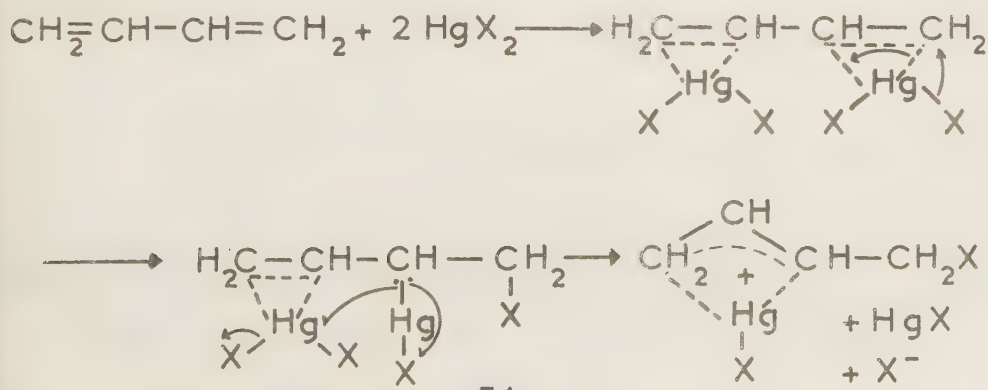


La forme conjuguée de la molécule même à l'état complexée, nous oblige à exclure un tel mécanisme. D'autre part, la formation de crotonaldéhyde coïncide avec la théorie de SMIDT sur l'oxydation avec les sels de palladium. Cependant, comme nous avons pu le constater, l'oxydation du butadiène par les sels de palladium ne donne que du crotonaldéhyde.

- La réaction d'oxydation du butadiène -1,3 par les sels mercuriques ne passe pas par l'intermédiaire d'un complexe π oléfinique. Nous avons pensé à l'éventualité de la formation d'un complexe π allylique.

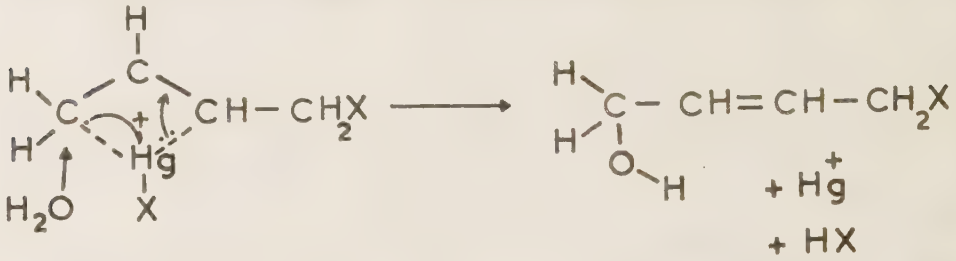
Par la suite, un certain nombre d'expériences ont renforcé cette théorie qui nous semble la plus vraisemblable.

L'attaque du complexe π allylique par l'eau, est l'étape déterminante de la vitesse de réaction d'hydrolyse du complexe.

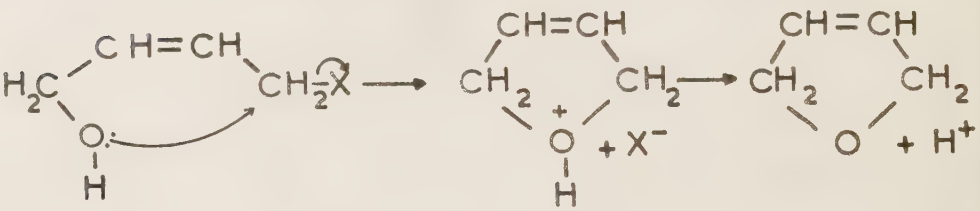


Formation des produits d'oxydation.

Formation de dihydro -2,5 furanne et de crotonaldéhyde : L'attaque sur le carbone 1 donne après départ de mercure I , un dérivé du butène -2 diol -1,4 :



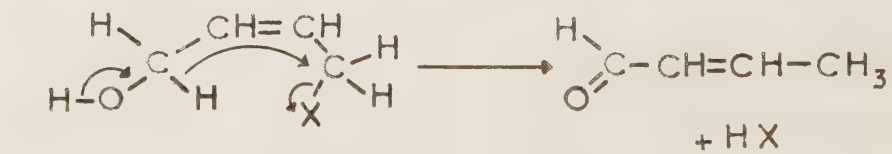
DIHYDRO -2,5 FURANNE

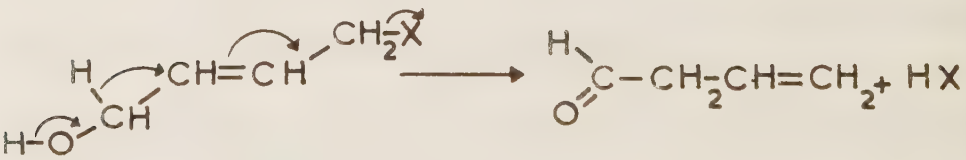


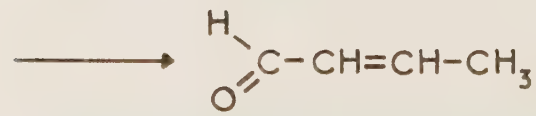
CROTONALDEHYDE

Deux possibilités se présentent :

L'ion hydrure migre sur le carbone extrême pour donner du crotonaldéhyde, ou sur le carbone adjacent au carbone porteur de la fonction alcool pour donner du butène -1 ol qui après réarrangement donne du crotonaldéhyde.



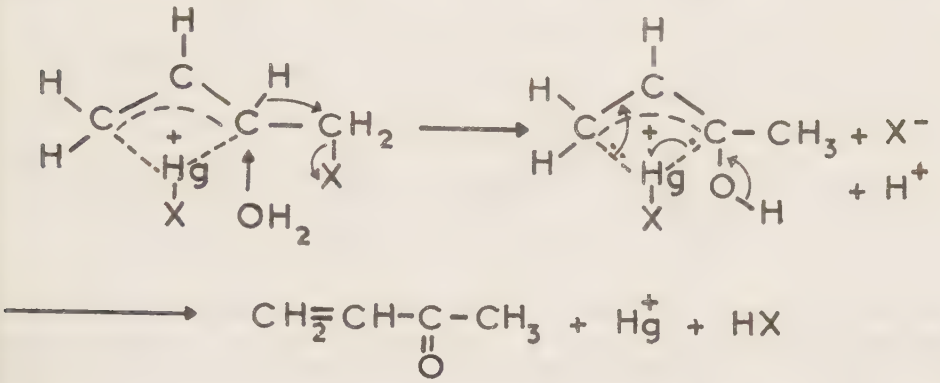




Comme nous le verrons plus en détail par la suite, la synthèse du butadiène marqué au deutérium nous a confirmé que l'hydrure migre sur le carbone extrême et non sur le carbone en α du O-H.

Formation de méthyl-vinyl cétone :

La méthyl-vinyl cétone est obtenu par attaque de l'eau sur le carbone 3 du complexe π allylique.



22332 - ETUDE DES DIFFERENTES ETAPES DE LA REACTION D'OXYDATION DU BUTADIENE PAR LES SELS MERCURIQUES.

- Les mécanismes proposés présentent cependant quelques points obscurs, ne serait-ce qu'au cours de la formation du complexe π allylique et dans le cas de la migration de l'ion hydrure en bout de chaîne de la molécule pour former le crotonaldéhyde. A cet effet, nous avons entrepris différentes réactions afin de consolider nos hypothèses.

- Formation d'un complexe π allylique : oxydation du butène -1 ol -4 par le sulfate mercurique.

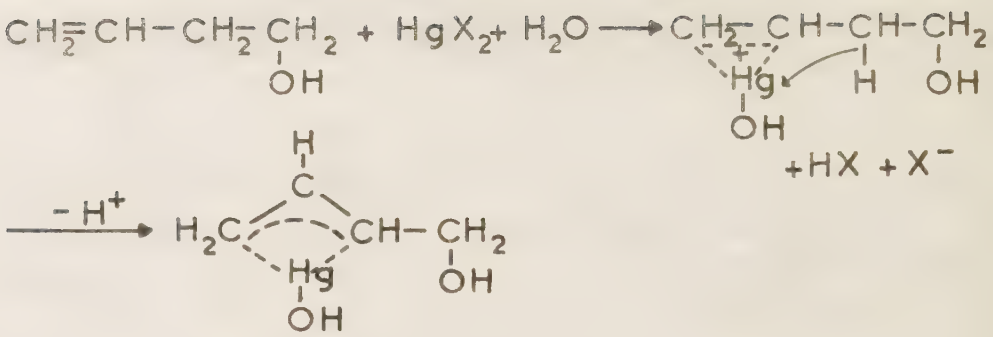
Dans le réacteur R de l'appareillage d'oxydation (paragraphe 112) on introduit 0,3 mole (21,6 g) de butène -1 ol -4 et 0,3 mole (89 g) de sulfate mercurique, dans un litre d'eau. On agite le mélange en maintenant l'enceinte à température ambiante, la coloration jaune due à l'hydrolyse du sulfate mercurique disparaît, on chauffe alors le réacteur à 100° C en maintenant constamment un courant de 8 l/h d'azote pendant toute la durée de la réaction d'hydrolyse qui est de six heures.

En fin de réaction, on récupère dans le piège P_1, 10 g d'un mélange de produits ayant la composition suivante :

propanal, acétone, acroléine	2 %
dihydro -2,5 furanne	29 %
méthyl-vinyl cétone	11 %
crotonaldéhyde	5 %
butadiène	1 %
butène -1 ol -4	52 %

Nous voyons que les produits obtenus sont exactement les mêmes que dans le cas d'une oxydation mercurique du butadiène -1,3.

Une certaine analogie doit exister entre ces deux types de réactions. La formation d'un complexe π allylique entre l'alcool et le sel mercurique est très probable :



L'hydrolyse d'un tel composé, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, donne du dihydro-2,5 furanne, de la méthyl-vinyl cétone et du crotonaldéhyde.

Au cours de la réaction d'oxydation du butadiène, un intermédiaire tel que le butène -1 ol -4 est très peu probable car nous n'avons jamais constaté la présence de cet alcool dans nos produits d'oxydation, même à l'état de traces.

La proportion d'alcool oxydé est à peu près de 50 %, car on introduit seulement une mole de sel mercurique pour une mole d'alcool alors que pour le butadiène on introduit le double de sel mercurique. Un deuxième ion mercurique non complexé doit cependant être retenu par la molécule pour favoriser la formation de sel mercureux au moment de son oxydoréduction.

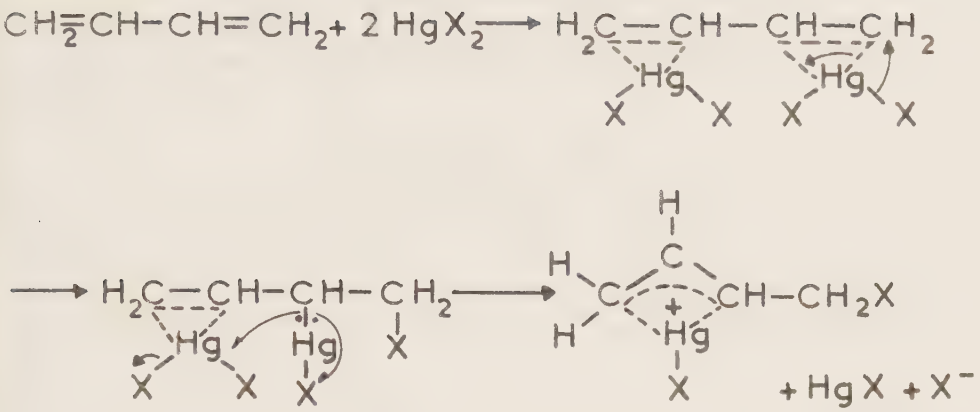
Si on effectue la réaction du butène -1, ol -4 en introduisant deux moles de sel mercurique par mole d'alcool, la quantité de produits récupérés est sensiblement la même (10 g) mais la composition centésimale en est la suivante :

propanal, acétone, acroléine	: 2 %
dihydro -2,5 furanne	: 29 %
méthyl-vinyl cétone	: 40 %
crotonaldéhyde	: 7 %
diacétyle	: 7 %
butène -1 ol -4	: 15 %
butadiène -1,3	: < 1 %

On remarque que la quantité d'alcool récupéré a nettement diminué au profit des produits d'oxydation. Les 15 % d'alcool n'ont pas été transformés car la formation de diacétyle ainsi que les réactions secondaires ont consommé des degrés d'oxydation supplémentaires.

Dans les deux cas, le mercure se retrouve à l'état de sel mercureux et non sous la forme de mercure métallique.

Après l'absorption de l'alcool sur le sulfate mercurique, un prélèvement de la solution nous montre un maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 195 n. m. exactement à la même longueur d'onde que la solution contenant le complexe mercure II - butadiène -1,3. La forme complexée du butadiène pourrait donc aussi exister à température ambiante sous la forme d'un complexe π allylique solvaté, car on remarque aussi la précipitation de sel mercureux, même à température ambiante.
L'ion mercurique en excès pourrait être réduit sous forme de sel mercureux au moment de la formation du complexe π allylique. Le complexe π allylique obtenu aurait un nuage π de trois électrons.



- Réaction du butène -2 diol -1, 4 en phase aqueuse acide :

Le passage par l'intermédiaire d'un diol éthylénique sous sa forme normale ou estérifiée, a été démontré en étudiant le comportement du butène - 2 diol -1, 4 dans une solution aqueuse acide.

- A 0,5 mole (103 g) de chlorure de paratoluène sulfonyle dissous dans 600 ml de toluène, on ajoute goutte à goutte 0, 5 mole (44 g) de butène -2 diol -1, 4 et on maintient une agitation vigoureuse pendant six heures.

On ajoute ensuite un litre d'eau, on agite et on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition de l'azéotrope eau - toluène en maintenant un courant d'azote.

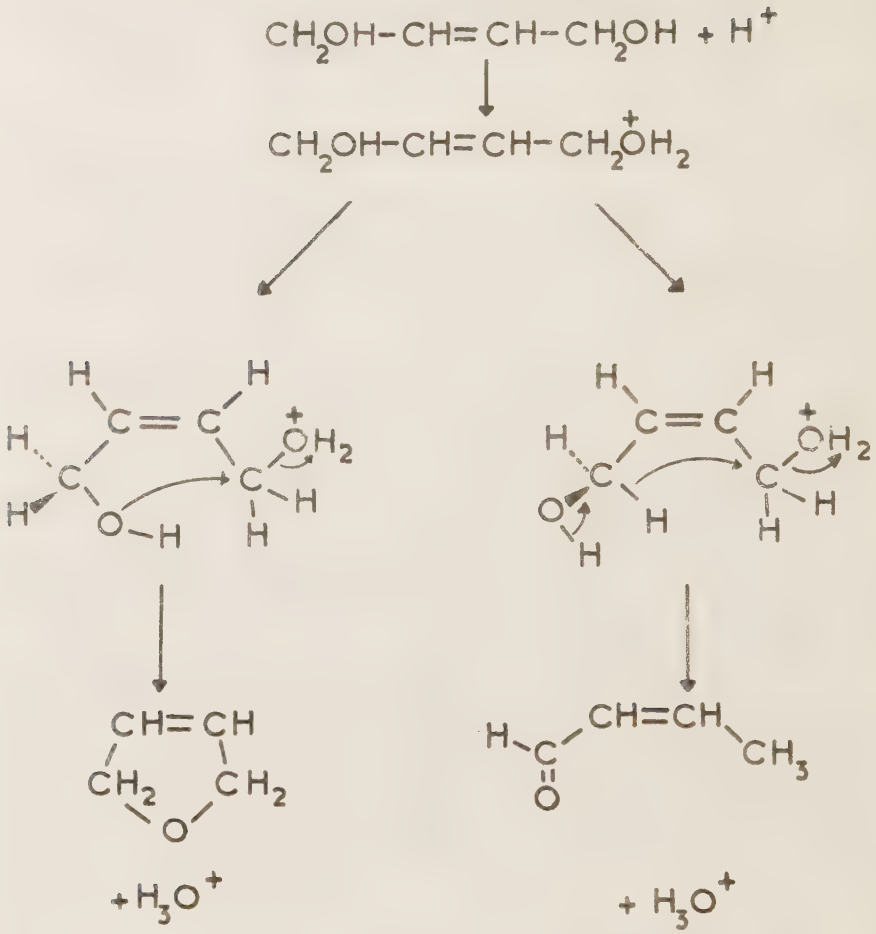
Après deux heures d'hydrolyse on récupère 25 g d'un mélange de produits ayant la composition suivante :

dihydro -2, 5 furanne : 80 %
crotonaldéhyde .... : 20 %

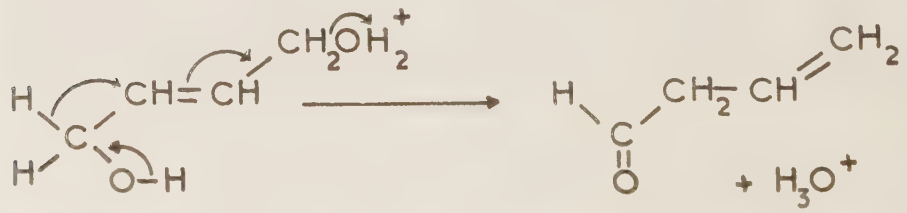
L'alcool non transformé reste dans les eaux mères de la réaction car sa température d'ébullition est de 235° C.

Si on introduit tout simplement le diol éthylénique dans une solution aqueuse acide, on observe après chauffage d'un tel mélange l'apparition de dihydro -2, 5 furanne et de crotonaldéhyde dans les mêmes proportions que l'expérience précédente.

Le mécanisme supposé est le suivant :



Le réarrangement du butène -2 diol -1.4 ou d'un de ses dérivés conduisant au crotonaldéhyde par migration d'un hydrure du carbone 1 sur le carbone 4, pourrait aussi s'effectuer par la migration de l'hydrure sur le carbone en α .



On obtient dans ce cas du butène -1 al très instable qui se transforme rapidement en son isomère conjugué : le crotonaldéhyde.

- Synthèse du butadiène marqué 1-1' dideutéré.

L'incertitude créée par la migration du radical hydrure pour expliquer la formation de crotonaldéhyde nous a mené à synthétiser du butadiène dideutéré sur le carbone 1.

$$CD_2 = CH - CH = CH_2$$

L'oxydation d'un tel butadiène nous montrera si la molécule de crotonaldéhyde est marquée sur les deux carbones extrêmes ou sur les deux carbones adjacents.

La méthode de synthèse adoptée a été utilisée pour la fabrication du butadiène -1,3 $C^{14}-1$ par R.B. WAGNER et H.D. ZOOK (41) en partant de l'iodure de méthyl marqué au C^{14}.

$$\overset{*}{C}H_3I + Mg \xrightarrow{\text{éther}} \overset{*}{C}H_3MgI$$

$$\overset{*}{C}H_3MgI + CHO-CH=CH_2 \xrightarrow{H_3O^+} \overset{*}{C}H_3CHOH-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow[250°C]{P_2O_5} \overset{*}{C}H_2=CH-CH=CH_2$$

Cette méthode a été adaptée à notre problème en partant de l'iodure de méthyl trideutéré, avec une concentration isotopique de 38,9 %.

$$CD_3I + Mg \xrightarrow{\text{éther}} CD_3MgI \xrightarrow[H_3O^+]{\text{acroléine}} CD_3-\underset{OH}{CH}-CH=CH_2$$

$$CD_3-\underset{OH}{CH}-CH=CH_2 \xrightarrow[190°C]{P_2O_5} CD_2=CH-CH=CH_2$$

Préparation du magnésien :

Dans un réacteur d'un litre, muni d'un agitateur, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 0,7 mole (18 g) de magnésium dans 140 ml d'éther absolu. On introduit dans l'ampoule à brome 0,69 mole (100 g) d'iodure de méthyl trideutéré dans 220 ml d'éther absolu. (figure 5).
On laisse tomber quelques gouttes sur le magnésium en agitant doucement. La réaction s'amorce assez rapidement et on continue l'addition de l'halogénure goutte à goutte en maintenant le réacteur à -20° C.

On additionne sur le grignard ainsi obtenu 0,7 mole (40 g) d'acroléine pure dans 280 ml d'éther en maintenant le mélange à -25° C. L'addition d'acroléine dure quatre heures.
Le sel de magnésium obtenu est laissé pendant 18 heures à température ambiante. On le décompose ensuite avec 700 ml d'une solution saturée de chlorure d'amonium en maintenant une agitation vigoureuse.

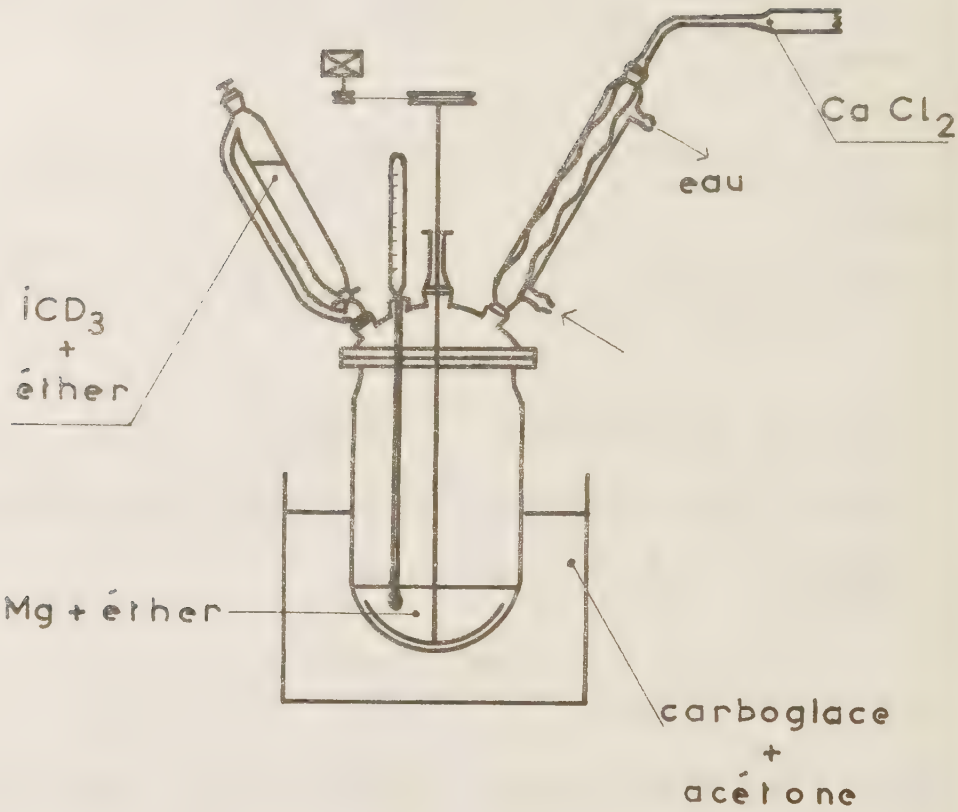


Fig. 5 - Préparation du magnésien.

On sépare la solution aqueuse de la solution éthérée. La phase aqueuse est distillée, et on en recueille les têtes jusqu'à 100° C. Le distillat est saturé avec du carbonate de potassium et extrait deux fois à l'éther. On mélange les deux phases éthérées que l'on lave avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N, on sèche sur sulfate de magnésium. On chasse l'éther, le butène -1 ol -3 est obtenu avec une petite quantité d'éther pour éviter sa polymérisation par un chauffage trop prolongé.
Par analyse chromatographique en phase vapeur du mélange alcool-éther, on calcule un rendement de 72 % par rapport à l'iodure de méthyl consommé.

	poids d'alcool récupéré	R %
ESSAI A BLANC	37 g	75 %
ESSAI DU PRODUIT MARQUE	36 g	72 %

- Déshydratation de l'alcool :

Le butène -1 ol -3 est transformé en butadiène -1,3 par déshydratation sur $P_2 O_5$ à 190° C. L'appareillage utilisé est montré par la figure 6.

L'alcool est introduit dans un ballon de 100 ml à deux tubulures, maintenu à 94° C dans un bain thermorégulé de P.E.G.400.
Sous l'action d'un courant d'azote que l'on introduit au moyen d'un doigt fritté, l'alcool est entraîné dans un tube de 15 mm de diamètre rempli d'un mélange de pierre ponce et de $P_2 O_5$. Le tube est placé dans un four tubulaire dont la température est de 190° C. Le contrôle de la température du four se fait au moyen d'une canne pyrométrique à thermocouple. A la sortie du four on place une série de pièges P_1, P_2 et P_3.

Le piège P_1, maintenu à température ambiante, arrête l'eau de déshydratation. Les pièges P_2 et P_3 retiennent le butadiène formé avec une certaine quantité d'éther qui ne gêne en aucune façon le déroulement de la réaction.

Au bout de quatre heures on ne remarque plus la présence d'alcool dans le ballon de départ. On prolonge cependant la durée de la réaction pendant deux heures pour être certain que tout le butadiène formé soit recueilli dans les deux derniers pièges.

Le débit d'azote est contrôlé à l'entrée du four au moyen d'un débitmètre. A la sortie du dernier piège on place un second débitmètre identique en tout points au premier, pour tester l'étanchéité du montage. Le débit d'azote est de six litres par heure. On obtient conq litres de butadiène pris à 22° C. Le rendement de la réaction par rapport à l'alcool de départ est de 38 %.

	volume de butadiène obtenu	R %
ESSAI A BLANC	5 litres	38 %
ESSAI SUR LE PRODUIT MARQUE	5 litres	38 %

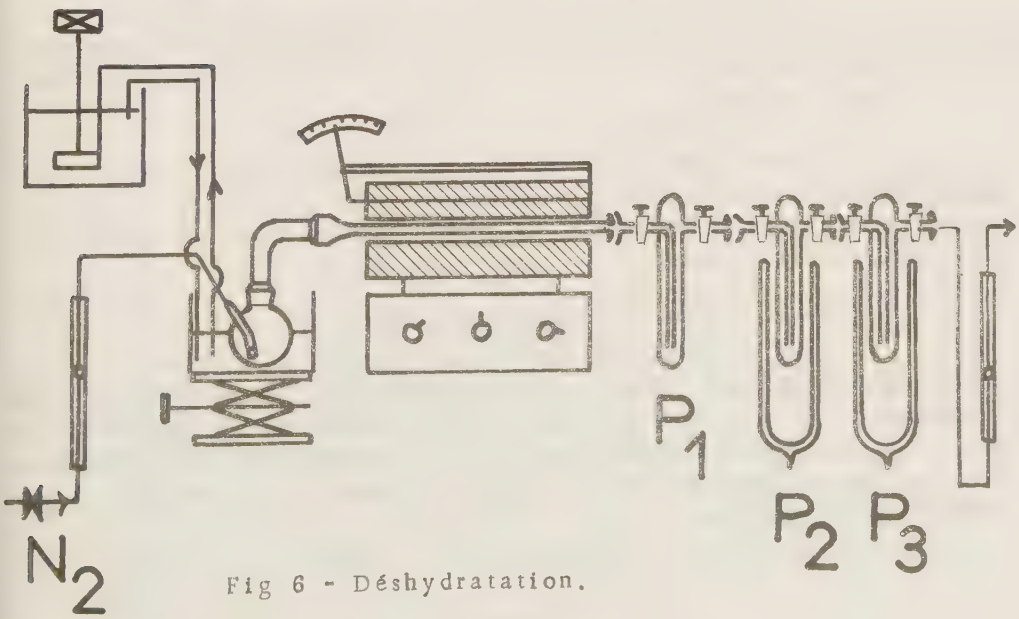


Fig 6 - Déshydratation.

Le butadiène -1,3 deutéré est absorbé sur une solution de paratoluènesulfonate mercurique. La solution contenant le complexe est introduite dans l appareillage d'oxydation.

Le rendement de la réaction d'oxydation est de 50 % par rapport au butadiène transformé.

Une analyse chromatographique donne :

	essai marqué	essai à blanc
propanal, acétone, acroléine . . .	4 %	4 %
dihydro -2,5 furanne	47 %	46,5 %
méthyl-vinyl cétone	37 %	32,5 %
diacétyle	2 %	3 %
crotonaldéhyde	10 %	13,6 %

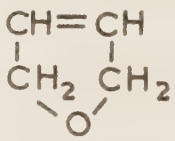
Les différents produits d'oxydation sont ensuite séparés par chromatographie préparative sur une colonne de quatre mètres de long, dix millimètres de diamètre, imprégnée à 20 % de carbowax 20 M sur un support chromosorb 60-80 mesh.

Résonnance magnétique nucléaire : (voir spectres R.M.N.)

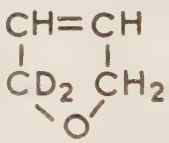
L'appareil utilisé est un VARIAN type H. A. 100. Les spectres sont effectués dans du CCl_4.

- Dihydro -2,5 furanne :

L'intégration des signaux des protons du CH_2 de la molécule nous montre bien qu'elle est deutéré à 40 % sur le méthylène.



60 %



40%

- Méthyl - vinyl cétone :

Le spectre obtenu est extrêmement complexe. Les constantes de couplage des protons vinyliques étant très intenses, l'intégration des pics est très difficile à attribuer à une famille de protons.

- Crotonaldéhyde :

La molécule de crotonaldéhyde ne présente aucune différence dans l'intégration des protons fixés sur la double liaison.

La somme des protons aldéhydiques et méthyliques présente cependant un défaut par rapport à la molécule normale.

Analyse en spectrométrie de masse :

Avec la collaboration technique de Monsieur A. BONZOM.

Le spectographe de masse utilisé est un spectographe A.E.I. type M.S.9. à double focalisation. Les spectres de masse des différents produits ont été effectués à 12 et 70 eV. L'interprétation des spectres sous 12 et 70 eV est trop aléatoire et incertaine. Nous nous sommes surtout basé sur les mesures de masses des pics isotopiques en travaillant à haute résolution.

Dihydro -2 5 furanne :

On ne remarque que le pic isotopique de l'ion CD_2^+.

Méthyl-vinyl cétone :

La molécule de méthyl-vinyl cétone est un mélange de deux molécules marquées en présence de la molécule non marquée :

$$CH_2 = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CD_2H \quad + \quad CD_2 = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

$$+ \; CH_2 = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

Comme nous l'avons remarqué en R.M.N., la superposition des deux molécules annule tout effet isotopique dans l'intégration des pics et en spectrométrie de masse on remarque bien les pics isotopiques des ions $CD_2 = CH^+$ et CD_2H^+.

Crotonaldéhyde :

Si l'ion hydrure migre du carbone 1 vers le carbone 4 au moment de la formation du crotonaldéhyde, on doit observer les pics de masse des ions CDH_2^+ et COD^+ et le pic de l'ion CD_2H^+ provenant de la forme symétrique de la molécule non complexée sur le carbone 1.
La molécule de crotonaldéhyde se coupe à deux endroits différents, en donnant les ions suivants :

$CH_3 - CH = CH^+$

COD^+ , COH^+

CH_3^+ , CD_2H^+, CDH_2^+

$CHO - CH = CH^+$; $CDO - CH = CH^+$

On ne remarque pas le pic de masse 57 correspondant à l'ion $CDO - CD = CH^+$. Les masses des pics correspondants aux ions COD^+, CH_2D^+ et CD_2H^+ sont mesurées avec une résolution de 10.000.

MESURE DES MASSES.

PICS	THEORIQUE	MESUREE
COD^+	30,009017	30,00953
CH_2D^+	16,029752	16,02919
CD_2H^+	17,036029	17,03633

On remarquera que le deutérium ne se trouve sur aucun des deux carbones centraux de la molécule, mais uniquement sur les carbones 1 et 4.
Le crotonaldéhyde obtenu est un mélange de trois formes différentes :

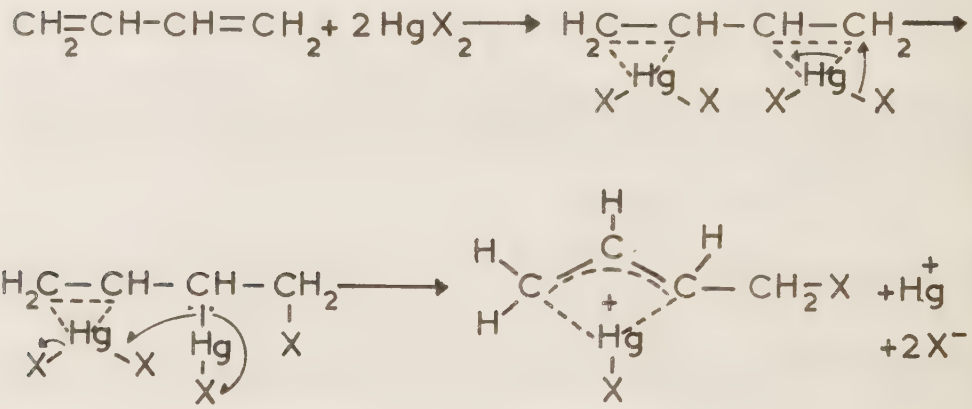
$$\overset{O}{H}\!\!>\!C - CH = CH - CH_3 \quad + \quad \overset{O}{D}\!\!>\!C - CH = CH - CH_2D \quad + \quad \overset{O}{H}\!\!>\!C - CH = CH - CHD_2$$

La migration de l'ion hydrure ne s'effectue seulement que sur le carbone extrême de la molécule.

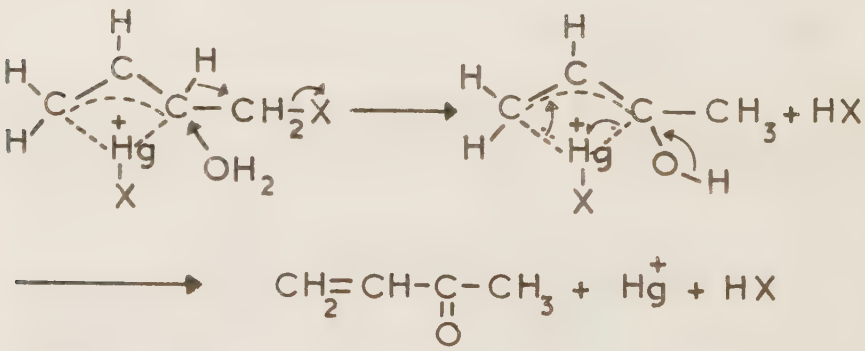
22333 - SCHEMA RECAPITULATIF.

La formation probable d'un intermédiaire π allylique entre la molécule de butadiène -1.3 et un ion mercurique favorisée par la présence d'un deuxième ion mercurique qui se réduit en ion mercureux; l'attaque de ce complexe par une molécule d'eau; le réarrangement des produits intermédiaires obtenus, nous ont mené à proposer le schéma réactionnel suivant :

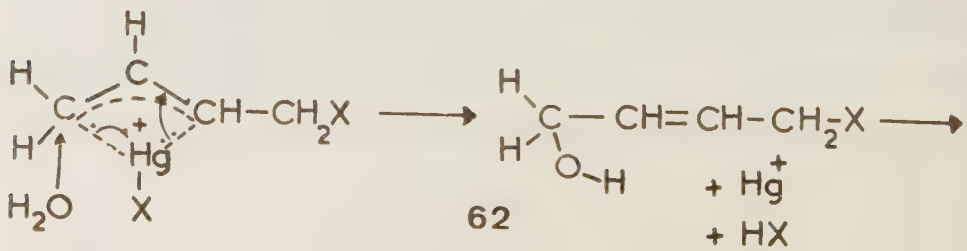
Complexe π allylique

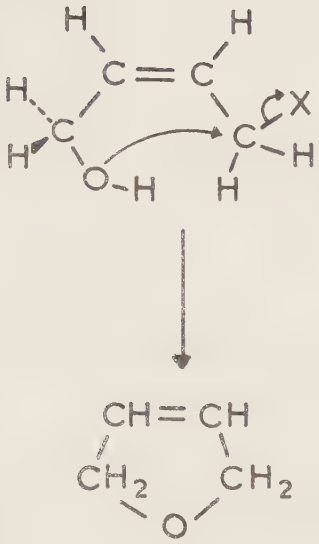


Méthyl-vinyl cétone

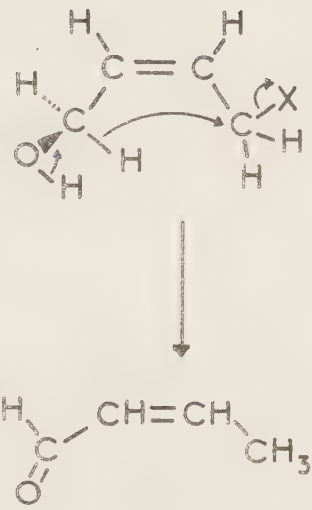


Dihydro-2,5 furanne **Crotonaldéhyde**





+ HX



+ HX

CHAPITRE III

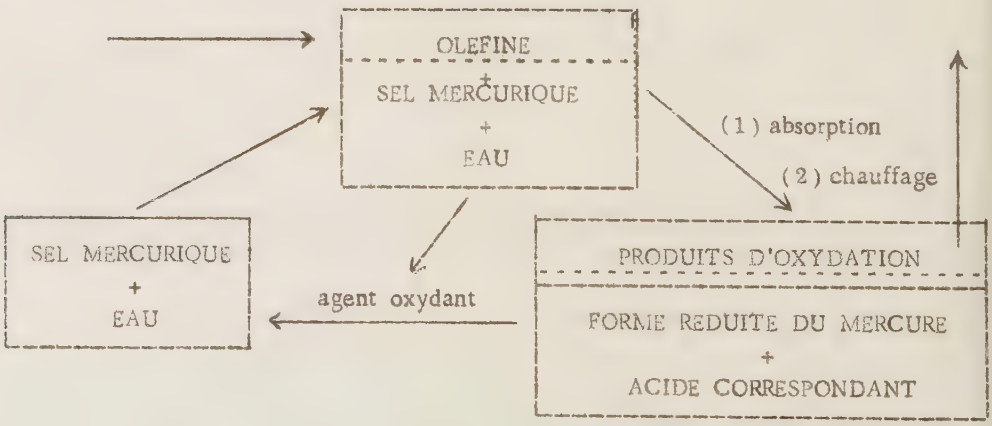
EXTENSION DE LA REACTION D'OXYDATION DU BUTADIENE -1,3 A UN ATELIER PILOTE.

31 - POSITION DU PROBLEME.

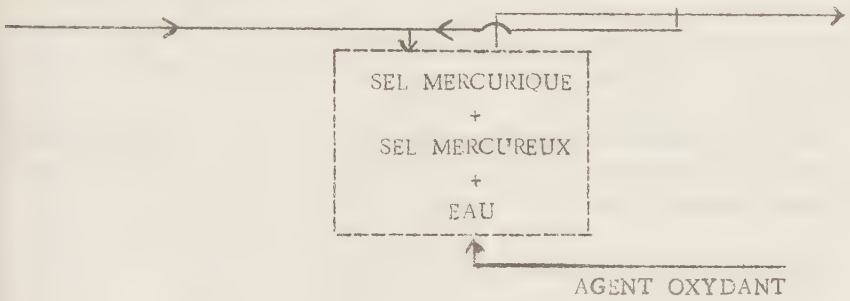
La réaction d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques étudiée à l'échelle laboratoire nous a donné des résultats que nous estimons extrêmement important dans le cas de l'oxydation du butadiène -1,3.

Une connaissance plus approfondie de la réaction dans le domaine des bilans réactionnels, de l'étude des eaux mères résultant de la réaction d'hydrolyse du complexe, et dans l'optique de posséder une quantité non négligeable de produits d'oxydation pour en étudier leur revalorisation en synthèse organique, nous a mené à étudier en laboratoire les données élémentaires nécessaires à l'installation pilote d'une telle réaction.

Dans l'optique d'une future application industrielle, les sels mercuriques ne peuvent être considérés comme de véritables catalyseurs, si par un moyen quelconque, on n'effectue pas une réoxydation du mercure ou du sel mercureux au cours de sa formation. Dans ce cas la réaction globale peut être représentée par la figure suivante :



Les trois étapes de la réaction peuvent être effectuées dans trois appareils différents. Il est aussi possible de faire la réaction dans une même enceinte :



On évite ainsi une véhiculation de fluide chargé, mais l'agent oxydant peut aussi réagir sur les produits d'oxydation. Dans le cas du butadiène nous avons aussi remarqué (paragraphe 123) que son introduction directe dans le réacteur d'hydrolyse provoque des réactions de condensation avec les produits d'oxydation.

Nous avons donc adopté un procédé cyclique, de réalisation technique plus délicate, mais permettant d'opérer dans les mêmes conditions qu'à l'étude au laboratoire.

Les résultats obtenus avec le sulfate mercurique nous ont fait choisir ce dernier comme sel de départ. On pourrait aussi bien utiliser le paratoluène sulfonate mercurique.

Notre étude portera sur quatre parties :

a) - La formation du complexe par absorption du butadiène sur la solution mercurique.

b) - L'étude du temps de réaction : hydrolyse du complexe, apparition des produits d'oxydation.

c) - Recherche d'un agent oxydant pour la régénération du sel mercurique.

d) - Mise au point d'une méthode potentiométrique pour controler l'évolution de la réaction.

En fin de chapitre nous donnerons un schéma très succinct de l'installation telle que nous l'avons montée dans l'atelier pilote.

32 - FORMATION DU COMPLEXE MERCURE II - BUTADIENE-1,3

Nous n'avons pas étudié d'une façon systématique la vitesse d'absorption du butadiène sur les solutions aqueuses de sulfate mercurique. Nous avons tout de même fait les constatations suivantes :

L'absorption de toute oléfine sur une solution aqueuse de sel mercurique est exothermique. L'exothermicité dépend de la nature de l'oléfine et du sel mercurique. On peut négliger la chaleur de formation du complexe qui est très faible dans le cas du butadiène -1,3.

La vitesse d'absorption est proportionnelle à la concentration en ions mercuriques, donc à l'acidité de la solution aqueuse.

L'appareil que nous envisageons d'utiliser pour effectuer l'absorption du butadiène est une colonne à remplissage d' anneaux de Raschig avec une circulation à contre courant

de la solution aqueuse et du butadiène. Les données fournies par le laboratoire pour calculer un tel appareillage sont souvent inutiles et incomplètes. Seule la connaissance des coefficients de diffusion du butadiène dans le gaz porteur et dans l'eau sont nécessaires ; données que nous n'avons trouvées nulle part dans la littérature.

- La solution contenant le complexe mercurique et l'oléfine n'a aucune tension de dissociation. Le calcul de la colonne d'absorption se conduira donc en considérant qu'il y a réaction chimique entre le gaz à absorber et le liquide. On n'a pas de courbe d'équilibre liquide - vapeur $Y = F(x)$.

Dans notre première installation l'efficacité de la colonne (nombre d'unités de transfert) est secondaire, car nous travaillons en discontinu, ce qui nous permettra d'effectuer plusieurs passes pour avoir une absorption totale.

33 - ETUDE DU TEMPS DE REACTION.

Nous appellerons " temps de réaction " le temps mis pour avoir une destruction totale du complexe et formation des produits d'oxydation.

$$\text{COMPLEXE} \xrightarrow{K_1} \underset{\text{NON MESURABLE}}{\text{INTERMEDIAIRE}} \xrightarrow{K_2} \text{PRODUITS D'OXYDATION}$$

La connaissance de la vitesse de disparition du complexe n'est pas suffisante, il faut en outre connaître la vitesse de formation des produits d' oxydation pour être certains que la réaction soit terminée.

Décomposition du complexe mercure II - butadiène.

Des études cinétiques sur l'oxydation de l'éthylène (29) et du propylène (45) par les sels de palladium ont déjà été effectuées.

La méthode de dosage choisie pour mesurer la concentration du complexe dans la phase aqueuse est l'absorption en ultra violet. Les solutions aqueuses de complexe mercure II - butadiène absorbent dans l'U. V. le maximum d'absorption se situe à λ m = 195 n. m.

Dans cette région limite de l'ultra violet nous avons toujours opéré sous atmosphère d'azote afin d'éliminer l'absorption possible de l'oxygène de l'air.

De plus, dans notre milieu réactionnel nous avons en présence :

- Du butadiène dissous éventuellement dans l'eau.
- De l'acide sulfurique provenant de la réaction d'oxydation du complexe.
- Les produits d'oxydation qui apparaissent au cours de leur formation.
- Du sulfate mercurique et du sulfate mercureux.

Il a fallu s'assurer que la plupart de ces corps n'absorbaient pas dans l'ultra violet ou absorbaient dans des régions différentes de 195 n. m.

L'acide sulfurique et le sulfate mercurique sont transparents dans l'U. V.

- Le sulfate mercureux absorbe à λ m = 237 n. m.
- Le butadiène en solution aqueuse λ m = 217 n. m.
- La méthyl-vinyl cétone λ m = 211 n. m.
- Le crotonaldéhyde λ m = 223 n. m.
- Le dihydro -2, 5 furanne λ m = 200 n. m.

Comme on peut le remarquer, l'absorption du dihydro -2,5 furanne interfère légèrement avec l'absorption du complexe. Au cours de la réaction d'hydrolyse on devra donc travailler sous un courant d'azote assez important pour éliminer rapidement les produits d'oxydation.

Courbe d'étalonnage :

D'après la loi de BEER

$$\text{Log } \frac{I_o}{I} = \epsilon \, c.l.$$

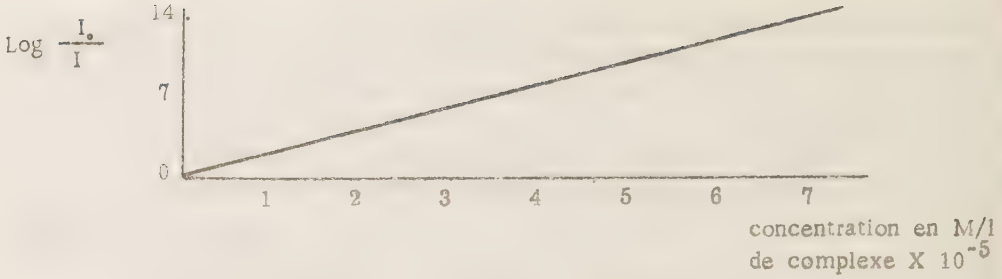
I_o : intensité incidente
I : intensité transmise
c : concentration molaire du produit étudié
l : longueur de la solution traversée exprimée en centimètres
ϵ : coefficient d'extinction moléculaire

A partir de concentration connues en complexe mercurique on peut tracer la courbe donnant $\text{Log } \frac{I_o}{I}$ en fonction de la concentration en moles par litre.

En fait nous avons déterminé la concentration en complexe par une pesée du sulfate mercurique de départ. Il faut tenir compte du fait qu'avec le butadiène une mole de sel mercurique correspond à 1/2 mole de complexe mercuré II - butadiène.

- Une quantité connue de sulfate mercurique est introduit dans 800 ml environ d'eau contenue dans un ballon de deux litres. On crée un léger vide et on absorbe le butadiène jusqu'à disparition totale de la suspension de sulfate basique (SO_4 Hg, 2 HgO) on tire ensuite sous vide pour éliminer le butadiène dissous non complexé. On rajuste à un litre et cette solution de départ nous permet de faire les courbes d'étalonnage.

CONCENTRATION SO_4 Hg M/l	CONCENTRATION DU COMPLEXE M/l	HAUTEUR EN CENTIMETRES REPRESENTANT $\text{Log } \frac{I_o}{I}$
$1,5 \ 10^{-4}$	$0,725 \ 10^{-4}$	14
$1,2 \ 10^{-4}$	$0,6 \ 10^{-4}$	11,2
$1 \ 10^{-4}$	$0,5 \ 10^{-4}$	9,4
$8,5 \ 10^{-5}$	$4,25 \ 10^{-5}$	8,2
$7,5 \ 10^{-5}$	$3,25 \ 10^{-4}$	7,2
$5 \ 10^{-5}$	$2,25 \ 10^{-5}$	4,7
$2,5 \ 10^{-5}$	$1,25 \ 10^{-5}$	2,4
$1 \ 10^{-5}$	$0,5 \ 10^{-5}$	0,8



Graphique 1 - Courbe d'étalonnage.

Le calcul de ϵ nous donne $\epsilon = 9,3\ 10^4 \neq 10^5$

En utilisant cette courbe d'étalonnage, la concentration du complexe mercure II - butadiène est facilement calculable sur une prise d'essai issue du mélange réactionnel.

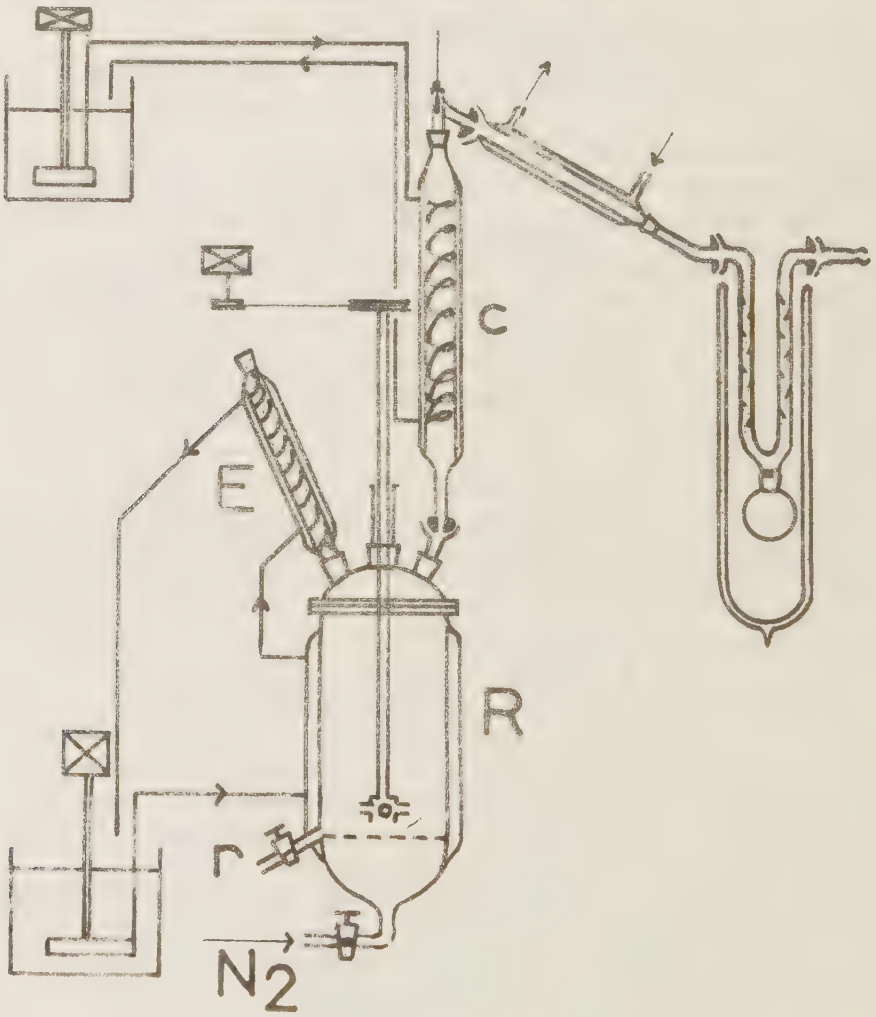


Figure 7 - Montage pour l'étude de la vitesse de décomposition.

Mode opératoire.

L'appareillage utilisé est représenté par la figure 7.

Un réacteur R de deux litres à double enveloppe, surmonté d'une colonne à double enveloppe C thermorégulée à 65 - 68 °C, d'un agitateur à turbine et d'un échangeur E ayant la même température que la double enveloppe du réacteur.

La solution aqueuse contenant le complexe est introduite par le haut de l'échangeur E, elle se met donc très rapidement à la température de la réaction d'hydrolyse.

L'introduction du complexe est considéré comme temps zéro.

La base du réacteur est constituée par une plaque de verre fritté à travers laquelle passe un gaz vecteur qui est de l'azote. Le débit d'azote est extrêmement fort par rapport aux réactions normales d'oxydation : de l'ordre de 30 litres/heure, dans le but d'avoir le moins possible de produits d'oxydation présents dans les eaux mères au moment de la mesure.

A intervalles réguliers, on prélève quelques millilitres de la solution au moyen du robinet " r " se trouvant à la base du réacteur. On trace la courbe représentant la variation de la concentration du complexe en fonction du temps de réaction après mesure du Log $\frac{I_o}{I}$ correspondant.

Les mesures ont été effectuées pour des concentrations en complexe allant de 0,005 à 0,2 molc par litre et pour des températures variant de 92 à 98 °C. Dans notre cas particulier, l'étude de la réaction d'hydrolyse à des températures inférieures à 98 °C est inutile car nous avons intérêt à travailler à des températures les plus élevées possible pour favoriser le départ des produits d'oxydation et pour diminuer le temps global de réaction.

Pour des raisons technologiques nous n'avons pas pu effectuer de mesures à des températures supérieures à 100 °C.

L'influence de l'acidité du milieu a aussi été étudiée.

Résultats.

- Une première série de mesures a été faite en partant de trois concentrations différentes en sel mercurique : 0,1; 0,2 et 0,4 mole par litre. La température de réaction est de 98 °C.

Les résultats sont rassemblés sur le graphique 2.

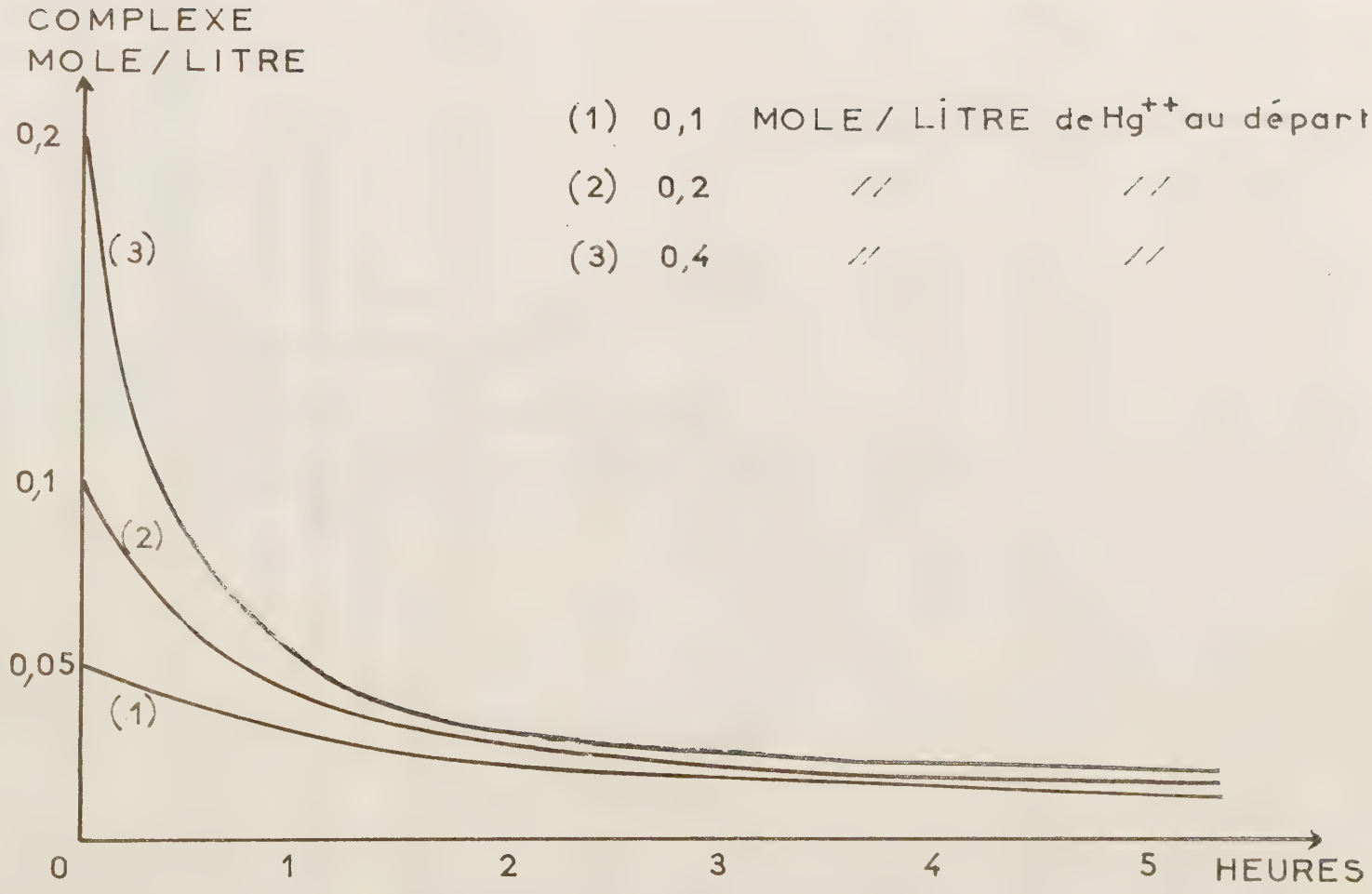
On remarquera que la vitesse de décomposition du complexe augmente avec sa concentration dans le milieu.

- Dans une deuxième série de mesures nous avons étudié l'influence de l'acidité du milieu.

Les concentrations de départ en complexe sont toutes identiques, soit 0,2 mole/litre. La température de réaction est maintenue à 98 °C. Trois manipulations illustrent cet exemple :

- Hydrolyse du complexe en solution normale : l'acidité est simplement causée par l'hydrolyse du sel mercurique. On part de 0,4 mole de sulfate mercurique dans un litre d'eau.

- Hydrolyse du complexe en solution aqueuse acide : 0,4 mole de sulfate mercurique, dans un litre de solution N/10 d'acide sulfurique.


COMPLEXE
MOLE / LITRE
0,2
0,1
0,05
(3)
(2)
(1)
0
1
2
3
4
5
HEURES
(1) 0,1 MOLE / LITRE de Hg^{++} au départ
(2) 0,2 // //
(3) 0,4 // //

Graphique 2.

- Hydrolyse d'un complexe obtenu avec la plus faible acidité possible : 0,2 mole de sulfate mercurique + 0,2 mole d'oxyde mercurique, dans un litre d'eau.

Les résultats de ces trois manipulations sont rassemblées sur le : graphique 3.

On remarquera que la vitesse de décomposition du complexe augmente avec l'acidité du milieu (voir graphique 3).

Vitesse de formation des produits d'oxydation.

La disparition du complexe n'indique pas obligatoirement la fin de la réaction. On ne sera certain de l'aboutissement final de l'opération que lorsque l'on connaitre l'instant où la quantité de produits formés est totalement isolée du milieu réactionnels. A cet effet nous avons controlé l'évolution de la formation des produits d'oxydation au cours de l'hydrolyse du complexe mercure II - butadiène par des mesures successives par chromatographie en phase vapeur.

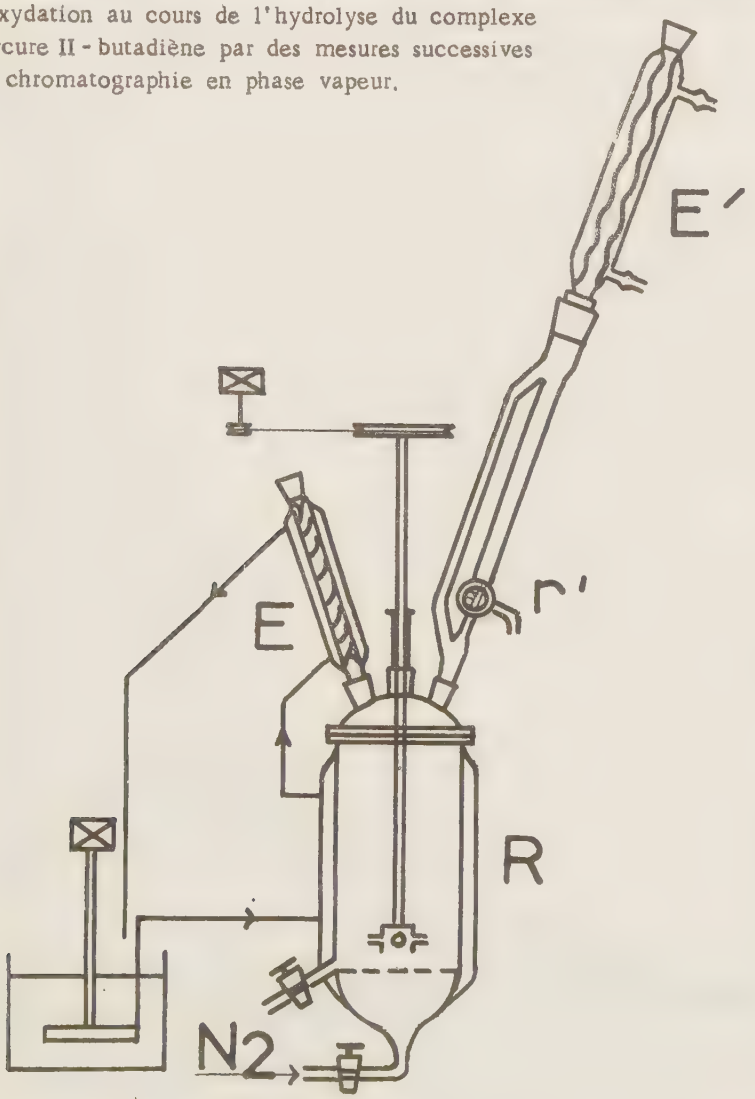
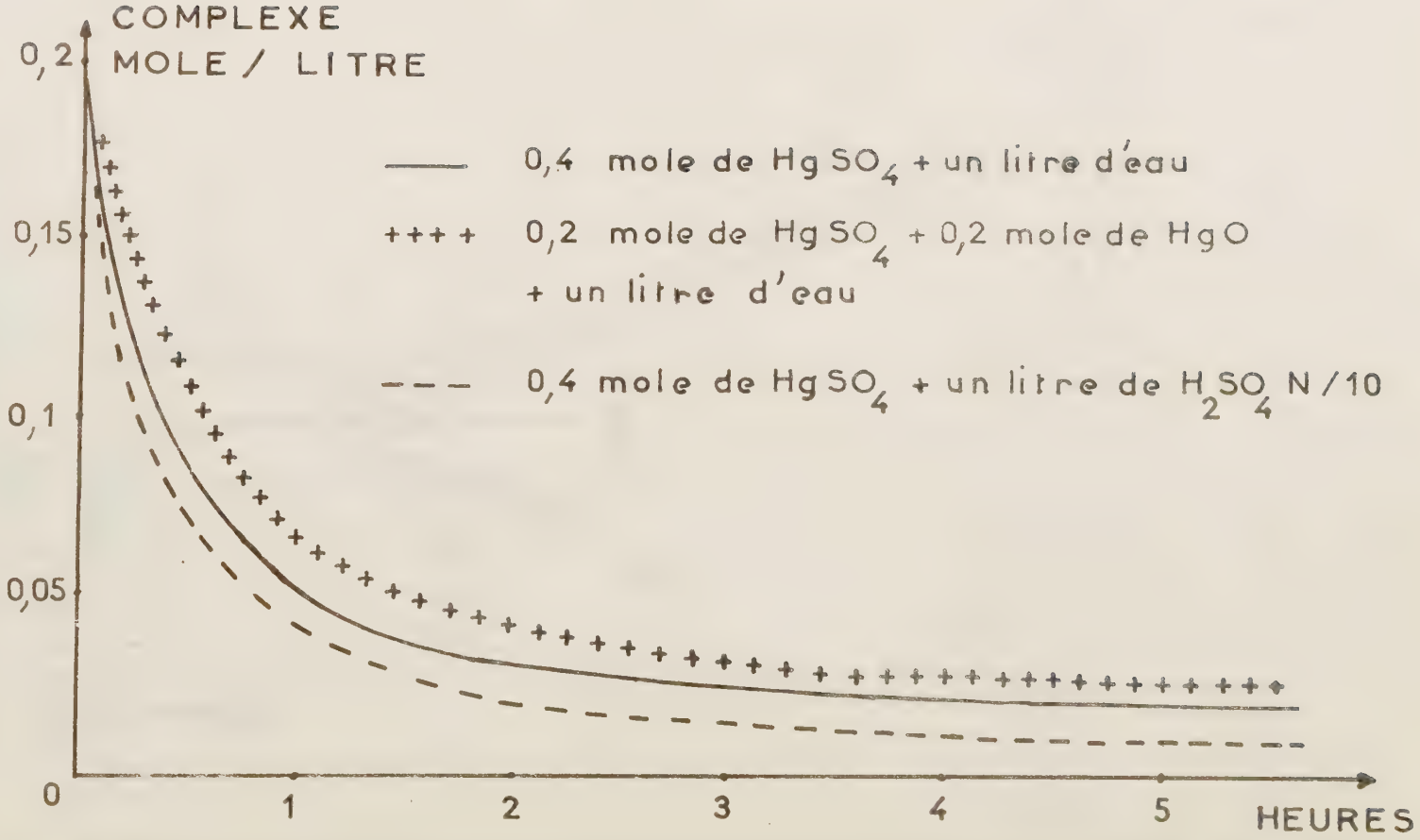


Fig 8 - Montage pour l'étude de la vitesse des produits d'oxydation.


COMPLEXE
MOLE / LITRE
0,2
0,15
0,1
0,05
0
1
2
3
4
5
HEURES
0,4 mole de Hg SO4 + un litre d'eau
0,2 mole de Hg SO4 + 0,2 mole de Hg O
+ un litre d'eau
0,4 mole de Hg SO4 + un litre de H2SO4 N/10

Graphique 3.

Mode opératoire.

Sur l'appareillage utilisé pour étudier l'évolution du complexe, on substitue à la colonne C un extracteur azéotropique comme le montre la figure 8. La solution aqueuse contenant le complexe est introduite avec une certaine quantité de trichloréthane -1, -1, 2 (T 112) par l'échangeur E. Le mélange eau - T 112 bout à 86 °C et les vapeurs contiennent un azéotrope eau = 16,4 %, T 112 = 83,6 % qui reflue dans le réacteur grâce à l'échangeur E' maintenu à 0 °C par l'intermédiaire d'un bac à froid. Quelques instants avant la prise d'essai on ferme le robinet r' de l'extracteur, le distillat décante et on recueille la phase organique contenant une partie des produits d'oxydation. On fait une injection dans le chromatographe et on recycle l'échantillon dans le réacteur. On constate au cours de la réaction une augmentation linéaire de la quantité de produits d'oxydation en fonction du temps.

Avant de continuer notre exposé certaines mises au point sont nécessaires.

- L'emploi du T 112 donne un azéotrope bouillant à 86 °C. On ne se trouve plus dans les mêmes conditions de températures que dans le paragraphe précédent. Les résultats que nous allons obtenir seront défavorables par rapport à la réaction telle que nous l'envisageons à l'atelier pilote.

- On recueille un mélange de produits issus d'une phase vapeur ce qui nous place dans le contexte même de l'opération, mais on ne mesure que la quantité de produits existants dans la phase organique chlorée du distillat. Même si l'on considère que les produits d'oxydation sont beaucoup plus solubles dans le T 112 que dans l'eau, on ne peut pas nier l'existence d'un coefficient de partage. Cette erreur se trouve éliminée au cours de nos mesures, si on admet que tous les produits ont le même coefficient de partage vis à vis des deux liquides, car on mesure simplement l'évolution de la concentration en produits d'oxydation à un facteur près K ; facteur qui nous est donné par la réaction étudiée au chapitre 1.

Le recyclage des produits d'oxydation dans le milieu réactionnel provoque certainement une augmentation des réactions de dégradation.

Les analyses chromatographiques sont effectuées sur un chromatographe F&M type 810 à ionisation de flamme. La colonne utilisée est une colonne de trois mètres de long Ø = 1/8 de pouce imprégnée à 20 % de carbowax 20 M sur chromosorb 80 - 100 mesh.

Résultats.

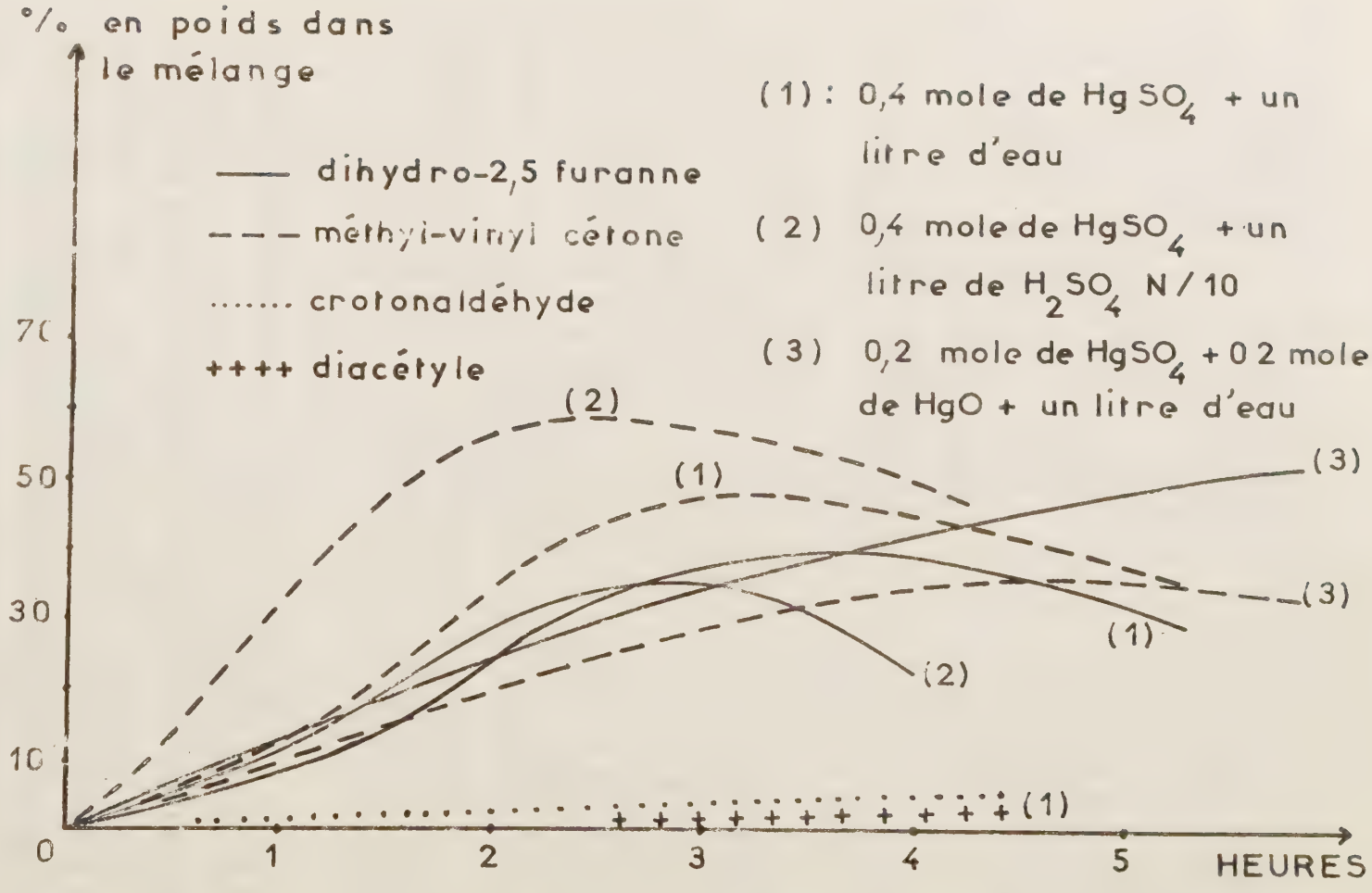
A un litre de solution mercurique complexée on ajoute 200 ml de T 112. Trois manipulations illustrent cet exemple :

- Réaction d'oxydation en milieu neutre : l'acidité est simplement provoquée par l'hydrolyse du sel, 0,4 mole de sulfate mercurique + un litre d'eau + 200 ml de T 112.

- Réaction d'oxydation en milieu acide : 0,4 mole de sulfate mercurique dans un litre d'acide sulfurique N/10 + 200 ml de T 112.

- Réaction d'oxydation en milieu moins acide : 0,2 mole de sulfate mercurique + 0,2 mole d'oxyde mercurique + un litre d'eau + 200 ml de T 112.

La vitesse de formation des différents produits est rassemblée pour les trois manipulations sur le graphique 4.


% en poids dans le mélange
—— dihydro-2,5 furanne
– – – méthyl-vinyl cétone
..... crotonaldéhyde
++++ diacétyle
(1) : 0,4 mole de $HgSO_4$ + un litre d'eau
(2) 0,4 mole de $HgSO_4$ + un litre de H_2SO_4 N/10
(3) 0,2 mole de $HgSO_4$ + 0 2 mole de HgO + un litre d'eau
70
50
30
10
0
1
2
3
4
5
HEURES
(1)
(2)
(3)

Graphique 4.

En conclusion nous pouvons dire que nous connaissons d'une façon plus ou moins exacte le temps de séjour qu'il nous faudra imposer au complexe mercure II-butadiène -1,3 pour avoir une destruction totale de ce dernier et formation des produits correspondants. L'étude cinétique d'une telle réaction est extrêmement complexe car au cours du temps il y a formation d'acide fort, proportionnellement à l'apparition des produits d'oxydation. Comme nous l'avons remarqué, l'acidité du milieu n'est pas sans effet sur le comportement de la réaction.

On pourrait écrire d'une manière très schématique :

$$-\frac{d(\text{complexe})}{dt} = K\,(\text{complexe})\,(H^+)$$

$$\text{avec} \quad (H^+) = c^{te} + F\left[\frac{d(\text{complexe})}{dt}\right] + F\left[\frac{d(\text{produits})}{dt}\right]$$

phénomène digne d'être étudié sur un calculateur analogique.

34 - REGENERATION DU SEL MERCURIQUE.

La régénération économique du réactif de DENIGES a toujours été le problème primordial des chercheurs travaillant dans ce domaine.

De nombreux brevets préconisant des méthodes de régénération ont été déposés. Les plus anciens parlent de l'emploi d'agents oxydants liquides tels que l'acide nitrique fumant ou l'acide sulfurique concentré (10), ou tout simplement en effectuant une oxydation anodique de la liqueur mère (11). Ces procédés nécessitent obligatoirement une concentration des espèces minérales de la liqueur mère, ils n'ont pas trouvé à notre connaissance, d'applications industrielles.

L'emploi d'un couple oxydoréducteur a déjà été étudié par STRINI (14) parallèlement à une série de brevets parus à la même époque (12). Ils utilisent un couple ferreux - ferrique combiné avec l'action de l'oxygène pour amener le mercure à son degré d'oxydation le plus élevé. Cette méthode nécessite cependant un gros excès de fer par rapport à la quantité de mercure à régénérer.

Plus récemment, un certain nombre de brevets déposés par Impérial Chemical Industrie (13) utilisent l'action conjuguée d'un courant d'oxygène et d'un métal de transition finement déposé à l'état élémentaire sur un support inerte tel que l'alumine ou la silice. Ils arrivent ainsi à oxyder les sels mercureux en sels mercuriques. Cette dernière méthode, extrêmement astucieuse, présente cependant deux graves inconvénients.

- Seuls les sels mercureux sont oxydés en sels mercuriques. On doit toujours travailler avec un excès de sel mercurique au moment de l'hydrolyse du complexe pour éviter la formation de mercure métallique.

- L'utilisation d'un tel catalyseur à pression atmosphèrique n'est valable que si le rapport $\frac{\text{masse de catalyseur}}{\text{masse de mercure}} = 10$.

Des essais d'oxydation de sulfate mercureux en utilisant du palladium déposé à 5 % sur silice ont donné des résultats peu concluants, voire même nuls.

Nous avons préféré utiliser une méthode en soi connue mais qui n'a jamais été appliquée à la réaction de DENIGES : l'utilisation d'un courant d'ozone ou plus précisément d'un courant d'oxygène ozoné.

Le physicien hollandais VAN MARUM qui découvrit l'ozone en 1785 remarqua sa facile combinaison avec le mercure. Par barbotage d'ozone dans une suspension de sel mercureux et de mercure métallique, il sera facile de retourner d'une façon quasi totale au sel mercurique de départ. L'avantage de l'ozone, excepté son prix de revient réside dans le fait que l'on introduit aucun corps étranger dans la masse réactionnelle.

La réaction d'oxydation peut être schématisée par la réaction ci-dessous :

$$O_3 + Hg_{\circ} + 2H^+ \longrightarrow Hg^{++} + H_2O + O_2$$

$$O_3 + Hg_2^{++} + 2H^+ \longrightarrow 2Hg^{++} + H_2O + O_2$$

$$2O_3 + Hg_{\circ} + Hg_2^{++} + 4H^+ \longrightarrow 3Hg^{++} + 2H_2O + 2O_2$$

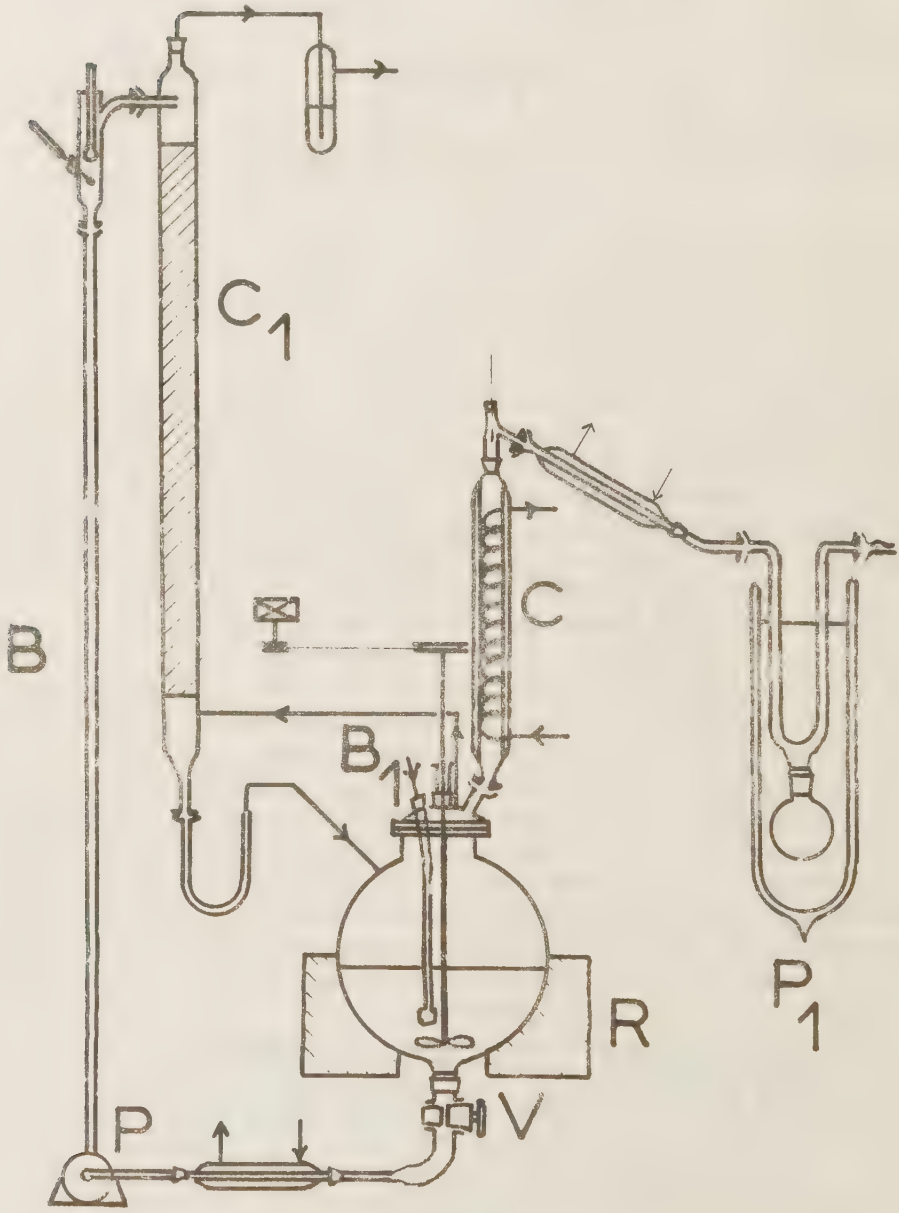


Fig. 9 - Régénération du sel mercurique.

Dans le but d'étudier le rendement de la réaction d'oxydation du mercure et des sels mercureux par l'ozone, nous avons effectué le montage représenté par la figure 9.

Un réacteur R de dix litres équipé à sa base d'une vanne de soutirage, est muni d'une part du montage habituel capable de pouvoir récupérer les différents produits d'oxydation résultants de l'hydrolyse du complexe mercure - oléfine, et d'autre part d'un système annexe permettant de faire circuler le contenu du réacteur R dans une colonne à remplissage C_1. Par un jeu de vannes, le gaz qui entre par le barboteur peut circuler suivant notre choix, dans le circuit de piègeage ou à contre courant dans la colonne C_1.

Ce montage nous permet d'effectuer toutes les opérations d'un cycle réactionnel: absorption, réaction d'hydrolyse et régénération. La véhiculation de la solution dans la colonne à remplissage est assurée par une pompe péristaltique.

- Dans une première série d'expériences nous avons étudié l'oxydation d'une suspension de sulfate mercureux pur, dans le but de connaître la réactivité de l'ozone vis à vis de ce sel.

Le générateur d'ozone utilisé est un générateur OZONAIR type " labo 60 ". On remplit tout d'abord le réacteur de la quantité d'eau nécessaire. L'agitation étant maintenue, on se fixe sur le circuit B en ouvrant la vanne V et la pompe P. Quand le régime est établi, on introduit le sel mercureux finement divise, on évite ainsi des bouchages causés par une rapide décantation de la suspension.

L'ozone est introduit par l'intermédiaire du barboteur B_1, il passe tout d'abord dans le réacteur R puis monte à travers la colonne à remplissage. A la sortie de la colonne, le gaz résiduel barbote dans une solution saturée d'iodure de potassium.

L'ozone en excès est neutralisé et dosé par le thiosulfate :

$$O_3 + 2\,KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

on acidifie et on dose par le thiosulfate :

$$I_2 + 2\,S_2O_3Na_2 \longrightarrow S_4O_6Na_2 + 2\,NaI$$

La réaction de l'ozone avec les sels mercureux est quantitative. Quand la réaction d'oxydation est terminée, l'ozone non transformé commence à réagir avec l'iodure de potassium.

L'ozone est introduit à raison de six pour cent en poids dans l'oxygène, sous un débit total de 18 l/heure.

L'action de l'ozone a ensuite été étudiée sur la liqueur mère provenant de la réaction d'oxydation du butadiène.

On part de deux moles (594 g) de sulfate mercurique contenus dans cinq litres d'eau. Le démarrage de la réaction se conduit de la même façon que pour la manipulation précédente. On absorbe le butadiène dans la colonne C_1.

La solution contenant le complexe est refoulée dans le réacteur R, chauffée à l'ébullition sous entrainement d'azote. Les produits obtenus sont retenus dans les pièges P_1 et P_2. Quand la réaction d'hydrolyse est terminée, on refait passer les eaux mères dans C_1 pour les régénérer par un courant d'ozone. Le temps de régénération est uniquement fonction du débit et de la concentration en ozone dans l'oxygène. Ainsi, avec un débit de 18 l/heure d'oxygène contenant 6 % en poids d'ozone la réaction dure 35 heures. Ce temps relativement long est uniquement limité par la capacité du générateur.

Nous avons effectué plusieurs cycles d'oxydation de butadiène, suivis chacun d'une régénération et les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau suivant :

CYCLE	MERCURE TOTAL	MASSE DE PRODUITS OBTENUS.	TEMPS DE REGENERATION	R^{ent} DE REGENERATION
1	2 moles	25 g	35 h	
2	2 moles	20 g	35 h	80 %
3	2 moles	17 g	35 h	68 %
4	2 moles	17 g	35 h	68 %
5	2 moles	17 g		68 %

D'après ces premiers résultats, la régénération du mercure à l'état de sel mercurique n'est pas une réaction tout à fait totale. Ce phénomène est encore plus sensible si la réaction de l'ozone sur le mercure se fait à l'abri de la lumière; dans ce cas on remarque encore plus de mercure à l'état mercureux et l'ozone ne réagit presque plus sur la solution.

Ce phénomène est facilement compréhensible si on examine les différents potentiels d'oxydation du mercure et du sel mercureux :

$$Hg_2^{++} \longrightarrow 2\,Hg^{++} + 2\,e \qquad E_o = -0\,920\ V$$

$$2\,Hg_o \longrightarrow Hg_2^{++} + 2\,e \qquad E_o = -0,789\ V$$

Des valeurs de ces potentiels il découle que le couple mercureux/mercurique est un oxydant plus puissant que le couple mercureux/mercure. Il sera plus difficile d'oxyder le mercureux en mercurique que le mercure en mercureux. Si on travaille à l'abri de la lumière, la réaction d'oxydation atteindra une limite qui se situe en dessous de la régénération totale.

Le rayonnement ultra violet favorise la réaction de dismutation des ions mercureux :

$$2\,Hg^{++} \xrightarrow{h\,\nu} Hg_o + Hg^{++}$$

L'équilibre est ainsi déplacé dans le sens d'une régénération totale.

Un certain nombre de manipulations seraient utiles pour étudier l'action de la lumière ultra-violette sur la régénération des boues mercurielles.

35 - CONTROLE POTENTIOMETRIQUE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION.

La connaissance approximative des différents temps de réaction pour chaque cycle, n'est pas suffisante pour controler l'évolution de la réaction.
Nous nous sommes donc occupé de trouver une méthode de mesure utilisable sur une grosse installation.

La mesure du pH nous a semblé être la méthode la plus correcte et la plus facile.

- Absorption : L'introduction du sulfate mercurique dans l'eau provoque la précipitation d'un sulfate basique appelé turbit minéral

$$3\,HgSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_4Hg\,,\,2\,HgO + 2H_2\,SO_4$$

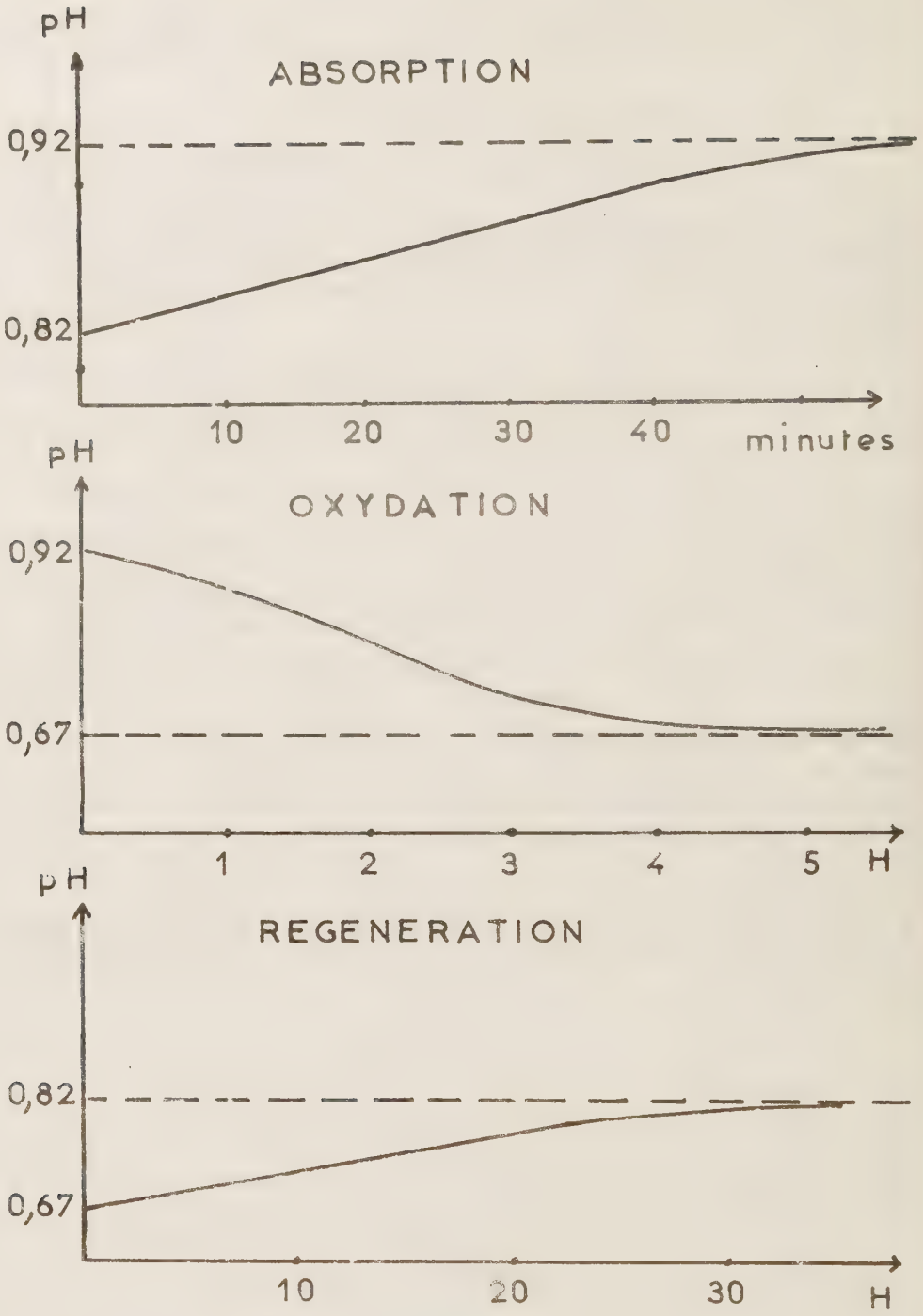
Pour une suspension aqueuse de 0,4 mole de sulfate mercurique dans un litre d'eau pH = 0,82.
L'absorption de butadiène complexe les ions mercuriques et une partie de l'anion correspondant. L'acidité du milieu est causée par l'équilibre du complexe. pH = 0,92.

- Hydrolyse - La formation des produits d'oxydation libére $2\,H^+$ ou $4\,H^+$ par molécule de produit formé. A la fin de la réaction d'oxydation pH = 0,67.

- Régénération : La régénération par l'ozone tend vers la formation totale de sulfate mercurique.
Le pH en fin de réaction est proche de pH = 0,82.

Les différentes courbes obtenues sont rassemblées sur le graphique 5.

L'électrode utilisée est une électrode à haute température branchée sur un pHmètre RADIOMETER type PHM 4c. L'utilisation d'un tel pHmètre permet la lecture au centième d'unité de pH.


pH
ABSORPTION
0,92
0,82
10
20
30
40
minutes
pH
OXYDATION
0,92
0,67
1
2
3
4
5
H
pH
REGENERATION
0,82
0,67
10
20
30
H

Graphique 5.

36 - INSTALLATION PILOTE.

(figure 10)

L'installation d'oxydation du butadiène -1,3 par le sulfate mercurique en phase aqueuse est montée pour travailler en discontinu.

Un réacteur de 75 litres de Dietrich (a) à double enveloppe, servira pour la décomposition du complexe. Le chauffage est assuré par une circulation de vapeur provenant d'une chaudière timbrée à 5 kg / cm^2 préalablement détendue à 1,2 kg / cm^2 avant son introduction dans la double enveloppe. Une circulation d'eau est aussi prévue pour le refroidissement du réacteur. Le courant vecteur est introduit dans le réacteur au moyen du plongeant (l).

On branche sur le réacteur :

a)- Un système de récupération des produits d'oxydation constitué par une colonne de rectification à remplissage (b) de 40 mm de diamètre et de 1 m de hauteur, un échangeur à serpentin (c) offrant une surface d'échange de 0,374 m^2 maintenu à 0 °C par une circulation eau - alcool, un ballon de 5 litres (d) muni d'une vanne de soutirage pour recueillir le distillat et à la fin du circuit on branche un piège à gaz (e) refroidi à -50 °C par un mélange carboglace - acétone pour piéger le butadiène non transformé.

b)- La colonne de régénération (g) est constituée par une colonne de 2,5 mètres de haut, 75 mm de diamètre, remplie d'anneaux de Raschig de 10 x 10 mm. La circulation de la liqueur mère contenue dans le réacteur est assurée par une pompe péristaltique (f) qui prend la suspension au soutirage (s) du réacteur pour l'introduire en tête de colonne.

La circulation du butadiène -1,3 ou de l'ozone à travers le remplissage de la colonne se fait à contre courant du liquide, entre par la buse (j) et ressort en tête de colonne dans le flacon bulleur (k) pour être envoyé soit au recyclage dans la phase absorption, soit dans l'atmosphère dans la phase régénération.

Le liquide ressort à la base de la colonne (g) et retourne au réacteur par l'introduction. (i). Sur le circuit liquide, entre le bas de la colonne et l'introduction (i), on branche une dérivation qui passe dans la cellule de mesure constituée par une électrode de verre combinée.

L'ozone est fourni par un régénérateur " OZONAIR " type " LABO SPECIAL " ayant un débit de sept litres d'ozone pur par heure. Le temps de régénération est limité par la capacité de l'appareil.

Le temps de réaction d'hydrolyse du complexe est relativement long (trois heures environ) et ne nous permet pas pour l'instant de faire un procédé d'oxydation du butadiène -1,3 en continu.

Toute l'installation est montée en verrerie industrielle SOVIREL.

Le réacteur (a) est un réacteur en acier verré. Les risques de corrosion sont pratiquement nuls.

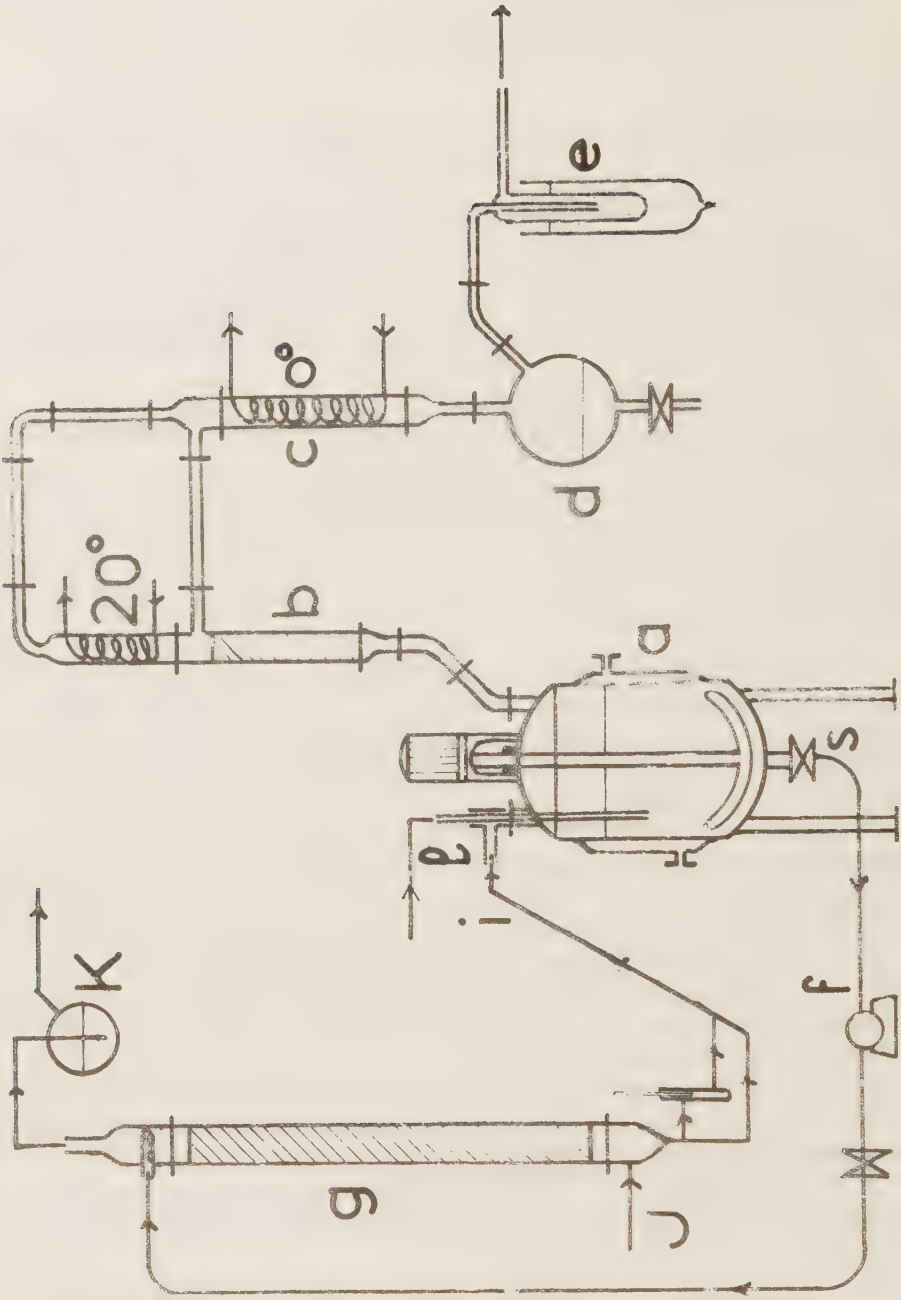
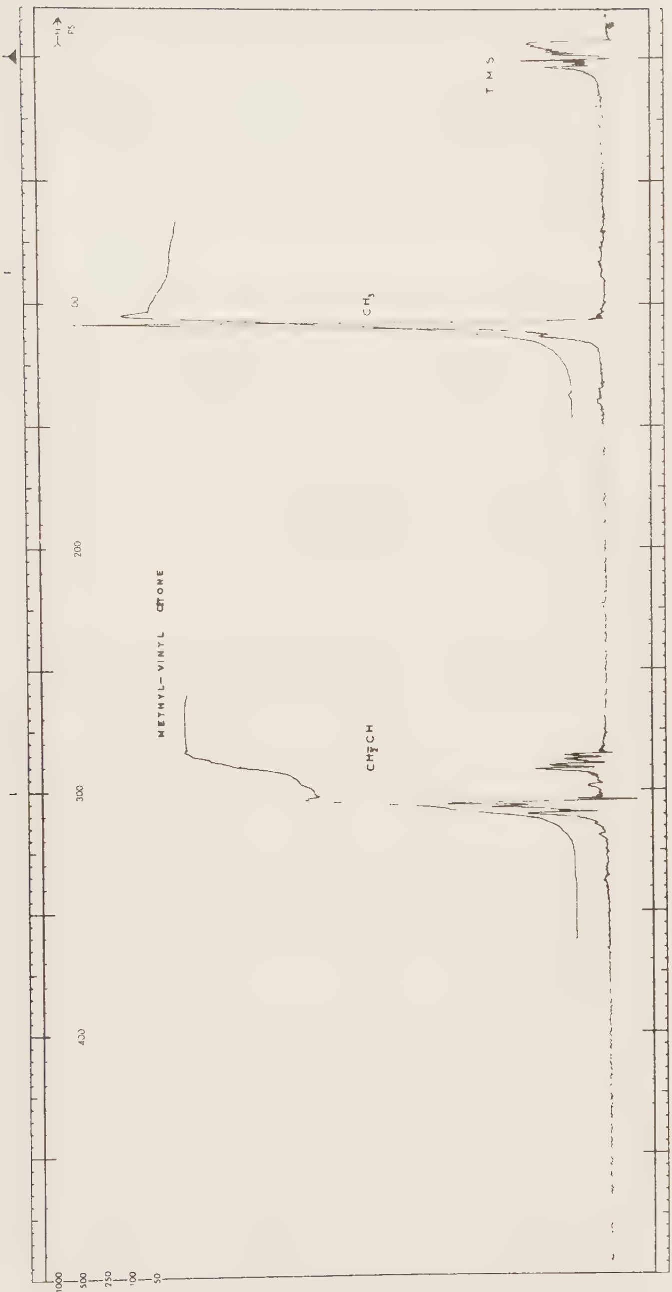


Fig 10 - Installation pilote.


METHYL-VINYL KETONE
TMS
100
200
300
400

CONCLUSIONS

L'étude de la réaction d'oxydation des butènes par les sels mercuriques en phase aqueuse nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les butènes s'absorbent quantitativement sur les solutions aqueuses de sels mercuriques et plus spécialement sur le sulfate, perchlorate, nitrate, acétate, paratoluènesulfonate, trichloracétate et trifluoroacétate mercurique. Les halogénures inhibent la réaction de complexation.

- Par chauffage de la solution aqueuse contenant l'adduit mercure II - butène il se crée une oxydoréduction entre le butène complexé et le sel mercurique de départ pour donner une forme oxydée du butène correspondant.

- Les résultats obtenus à partir du butène -1 et du butène -2 coïncident en tout points avec le mécanisme proposé par STRINI sur l'oxydation mercurique du propène.

- L'oxydation de l'isobutène conduit à la formation préférentielle de tertiobutanol à côté d'une quantité moins importante d'isobutanal et de méthacroléine. La formation de tertiobutanol est une simple hydratation de la double liaison de l'isobutène catalysée par le sel mercurique.

- La réaction d'oxydation du butadiène -1,3 conduit à la formation d'une quantité non négligeable de dihydro -2,5 furanne. Cette réaction n'avait, jusqu'à présent, jamais été mentionnée dans la littérature.

- L'influence de certains paramètres tels que la concentration en sel mercurique, la nature du gaz vecteur ou l'acidité du milieu ne sont pas sans effet sur la nature des produits obtenus et sur le rendement des réactions d'oxydation.

- Nous avons, sur la base de nos résultats expérimentaux, élaboré un mécanisme de la réaction d'oxydation du butadiène -1,3 que nous avons étayé par l'étude des produits d'oxydation du butadiène -1, 1' dideutéré.

- Les mesures du temps de réaction d'hydrolyse du complexe mercure II - butadiène -1,3 et l'emploi d'un agent oxydant tel que l'ozone ont abouti à l'élaboration d'une installation pilote d'oxydation du butadiène -1,3 par le sulfate mercurique.

Pour une plus ample connaissance du phénomène, des études cinétiques assez poussées sur l'hydrolyse des complexe mercure II - oléfine, nous paraissent souhaitables.
L'utilisation d'autres solvants hydroxylés tels que l'acide acétique ou les alcools pourraient être extrêmement bénéfiques.

L'étude de la réaction d'oxydation des butènes par les sels mercuriques qui est une suite des travaux sur l'oxydation du propène, fait partie d'un programme de recherches effectué à l'Institut de Pétroléochimie de Marseille sur la réactivité des oléfines vis à vis des sels mercuriques.

Des recherches actuelles sur l'oxydation des oléfines en utilisant des solvants non hydroxylés,sur l'oxydation de l'isoprène et du pipérylène en phase aqueuse, sont en bonne voie d'aboutissement.

DEUXIEME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

LE CALCUL ANALOGIQUE, SON UTILISATION POUR LA RESOLUTION DE PROBLEMES EN GENIE CHIMIQUE

Vu
et Permis d'imprimer :

Marseille, le 16 mai 1968

Le Doyen,
P. ROUARD.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) U. S. Patent 1.998.878 du 23 avril 1935.
(2) U. S. Patent 1.253.615
U. S. Patent 1.253.616
(3) Belg. 548.394
Belg. 557.029
(4) Belg. 504.161
Fr. 1.137.459
(5) G. DENIGES. Bull. Soc. chim. 1898, **19**, 494
(6) U. S. Patent 2.197.258 du 16 avril 1940.
U. S. Patent 2.270.705 du 20 janvier 1942.
U. S. Patent 2.334.091 du 9 novembre 1943.
Brit. Patent 531.001 du 27 décembre 1940.
(7) J. SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, J. SELDMEIER, R. SIEBER, R. HUTTINGER et H. KOJER, Angew. Chem. 1959, **71**, 176
(8) U. S. Patent 2.334.091 du 9 novembre 1943.
Deutsch Patent 1.163.789 du 10 septembre 1964.
(9) U. S. Patent 2.398.685 du 16 avril 1946.
(10) U. S. Patent 2.289.966 du 1 juillet 1942.
U. S. Patent 3.086.052 du 16 avril 1963.
Brit. Patent 1.008.923 du 3 novembre 1965.
(11) Brit. Patent 531.001 du 27 décembre 1940.
Belg. Appl. 648.212 du 23 novembre 1964.
(12) Brit. Patent 920.278 du 6 mars 1963.
Brit. Patent 966.794 du 19 août 1964.
(13) Neth. Appl. 6.402.495 du 14 septembre 1964.
Neth. Appl. 6.508.523 du 7 janvier 1966.
(14) J. C. STRINI Thèse Marseille 1965.
(15) J. C. STRINI, J. METZGER, Bull. Soc. chim. 1966, **10**, 3145.
(16) Brit. Patent 908.744 du 24 octobre 1962.
Brit. Patent 918.186 du 13 février 1963.
(17) U. S. Patent 2.398.685 du 16 avril 1946.
U. S. Patent 3.202.717 du 24 août 1965.
(18) W. L. BUDDE et R. E. DESSY, J. amer. chem. Soc. 1963, **85** 3 964.
(19) U. S. Patent 3.095.450 du 25 juin 1963.
(20) Belg. Appl. 660.006 du 19 août 1965.
Deutsch Patent 1.224.296 du 8 septembre 1966.
(21) U. S. Patent 2.062.063 du 24 novembre 1936.
U. S. Patent 2.398.685 du 16 avril 1946

(22) PARISELLE. Ann. de Chimie, 1880, **8** , 373.
(23) U. S. Patent 3.165.356 du 12 janvier 1965.
(24) Deutsch Patent 855.860 du 17 novembre 1952.
(25) I. I. MOISEEV, M. N. VARGAFTIK, et Y. K. SYRKIN, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1960, **133** , 377.
(26) W. KITCHING, Z. RAPPOPORT, S. WINSTEIN, et W. G. YOUNG, J. amér. chem. Soc., 1966, **88** , 2054.
(27) R. HUTTEL et H. CHRIST, chem. Ber. 1964, **97** , 1439.
(28) J/ K. NICHOLSON, J. POWEL et B. L. SHAW, Chem. Comm. 1966, 174.
(29) P. M. HENRY, J. amer. chem. Soc. 1966, **88** , 1595.
(30) P. BRANDT et O. PLUM, Acta chem. scand. 1953, **7** , 97.
(31) M. KREEVOY et F. R. KOWITT, J. amer. chem. Soc. 1960, **82** , 739.
(32) M. KREEVOY, L. L. SCHALEGER, et J. C. WARE, Trans. of the Farad. Soc. 1962, **58** , 2433.
(33) T. G. TRAYLOR et A. W. BAKER, J. amer. chem. Soc. 1963, **85** , 2746.
(34) G. SPENGLER, M. WILDEROTTER, et T. TROMMER, Brenn. Chem. 1964, **45** (6), 182.
(35) J. S. DEWAR, Bull. Soc. chim. 1951, **18** , 79.
(36) R. K. SUMMERBELL, G. H. KALB, E. S. GRAHAM et A. L. ALLRED, J. org. Chem. 1962, **27** , 4461.
(37) B. C. FIELDING et H. L. ROBERTS, J. chem. Soc. 1966, 1627.
(38) K. A. HOFMANN et J. SAND, Ber. 1900, **33** , 1353.
(39) S. D. ROBINSON et B. L. SHAW, J. chem. Soc. 1963, 4806.
(40) J. TSUJI et S. HOSAKA, J. amer. chem. Soc. 1965, **87** , 4075.
(41) U. S. Patent 2,900.396 du 18 août 1965.
(42) WAGNER et ZOOK, Synthetic organic chemistry, Wiley, N.Y. 1953, 32.
(43) T. G. TRAYLOR, J. amer. chem. Soc. 1964, **86** , 244.
(44) K. H. NEELY et G. WRIGT, J. amer. chem. Soc. 1955, **77** , 2553.
(45) T. ZOZONO et T. SHIBA, Bull. Japan Petrol. Inst. 1963, **5** , 8-12.

TABLE DES MATIERES

pages

AVANT - PROPOS 8

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I - REACTION D'OXYDATION DES BUTENES PAR LES SELS MERCURIQUES 12

11 - MODE OPERATOIRE

111 - Formation du complexe 12

112 - Réaction d'oxydation 14

12 - RESULTATS OBTENUS

121 - Analyses des eaux mères 17

122 - Analyse des produits d'oxydation 21

123 - Influence des différents paramètres 24

124 - Tableaux récapitulatifs 25

125 - Discussions 30

13 - CONCLUSIONS 32

CHAPITRE II - MECANISME DES REACTIONS D'OXYDATION . . 33

21 - TRAVAUX EFFECTUES

211 - Réactions d'oxydation des oléfines par les sels de palladium et d'autres métaux de transition autres que le mercure 33

212 - Réactions d'oxydation des oléfines par les sels mercuriques 37

22 - MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION DES BUTENES

221 - Oléfines normales 42

2211 - Oxydation du butène -1 42

2212 - Oxydation du butène -2 44

222 - Oléfines ramifiées : oxydation de l'isobutène . . 45

pages

223 - Dioléfines - Mécanisme de la réaction d'oxydation du butadiène 46

2231 - Travaux effectués avec les sels de palladium . . 47

2232 - Travaux effectués à partir des sels mercuriques . . 48

2233 - Mécanisme de la réaction d'oxydation du butadiène -1,3 par les sels mercuriques . . . 49

22331 - Proposition d'un mécanisme 49

22332 - Etude des différentes étapes de la réaction d'oxydation du butadiène par les sels mercuriques 53

22333 - Schéma récapitulatif 62

CHAPITRE III - EXTENSION DE LA REACTION D'OXYDATION DU BUTADIENE -1,3 A UN ATELIER PILOTE . . 64

31 - POSITION DU PROBLEME 64

32 - FORMATION DU COMPLEXE MERCURE II - BUTADIENE -1,3 65

33 - ETUDE DU TEMPS DE REACTION 66

34 - REGENERATION DU SEL MERCURIQUE 75

35 - CONTROLE POTENTIOMETRIQUE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION 79

36 - INSTALLATION PILOTE 81

SPECTRES R.M.N. 83

CONCLUSIONS 86

BIBLIOGRAPHIE 89